

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

GA191745
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE #3

APPLICANT: Masafumi Ata, et al.

ATTORNEY DOCKET NO. 09793822-0013

SERIAL NO. 09/598,304

GROUP ART UNIT: 1745

DATE FILED: June 21, 2000

EXAMINER:

INVENTION: "CARBONACEOUS COMPLEX STRUCTURE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR"

SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

RECEIVED

MAR 28 2001

TC 1700

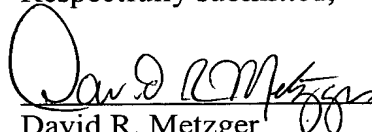
Assistant Commissioner of Patents
Washington, D.C. 20231

S I R:

Applicants herewith submit the certified copies of Japanese Applications Nos. P11-179290 filed June 25, 1999 and P2000-005116 filed January 14, 2000, and claims priority to the June 25, 1999 date.

The Commissioner is authorized to charge any fees which may be due or credit any overpayments to Deposit Account No. 19-3140. A duplicate copy of this sheet is enclosed for that purpose.

Respectfully submitted,



(Reg. No. 32,919)

David R. Metzger

SONNENSCHN NATH & ROSENTHAL

P.O. Box #061080

Wacker Drive Station - Sears Tower

Chicago, Illinois 60606-1080

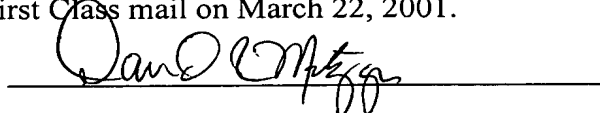
Telephone 312/876-8000

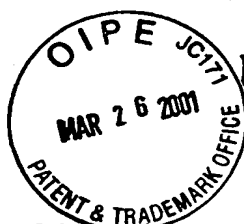
Customer #26263

Attorneys for Applicants

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that a true copy of the foregoing Submission of Missing Parts was forwarded to the United States Patent Office via U.S. First Class mail on March 22, 2001.





日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

RECEIVED
MAR 28 2001
TC 1700

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年 1月14日

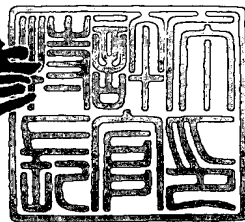
出願番号
Application Number: 特願2000-005116

出願人
Applicant (s): ソニー株式会社

2000年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3052466

【書類名】 特許願

【整理番号】 9900675404

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 13/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

 【氏名】 ラム マティアス

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社
内

 【氏名】 阿多 誠文

【特許出願人】

 【識別番号】 000002185

 【氏名又は名称】 ソニー株式会社

 【代表者】 出井 伸之

【代理人】

 【識別番号】 100076059

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 逢坂 宏

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 001775

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9707812

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フラーレン重合体及びその生成方法、並びに、フラーレン重合体を用いた機能素子及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フラーレン分子の蒸着膜が電磁波の照射によって重合体化されてなる、フラーレン重合体。

【請求項 2】 所定厚に蒸着された前記蒸着膜が重合体化されたものである、請求項 1 に記載したフラーレン重合体。

【請求項 3】 前記フラーレン分子として、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレン単体又はその混合物が使用され、前記電磁波として、RF プラズマ、紫外線又は電子線が照射される、請求項 1 に記載したフラーレン重合体。

【請求項 4】 フラーレン分子を蒸着した後、これに電磁波を照射することによって、前記フラーレン分子を重合体化する、フラーレン重合体の生成方法。

【請求項 5】 前記フラーレン分子の蒸着膜の膜厚を測定し、これによって前記膜厚を制御して前記蒸着を行い、所定厚の蒸着膜を形成した後、前記電磁波の照射によって前記蒸着膜を重合体化する、請求項 4 に記載したフラーレン重合体の生成方法。

【請求項 6】 前記膜厚を真空室内に配した膜厚計によって測定する、請求項 5 に記載したフラーレン重合体の生成方法。

【請求項 7】 前記フラーレン分子として、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレン単体又はその混合物を使用し、前記電磁波として、RF プラズマ、紫外線又は電子線を照射する、請求項 4 に記載したフラーレン重合体の生成方法。

【請求項 8】 フラーレン分子の蒸着膜が電磁波の照射によって重合体化されてなるフラーレン重合体膜を有する機能素子。

【請求項 9】 前記フラーレン重合体膜が、所定厚に蒸着された前記蒸着膜が重合体化されたものである、請求項 8 に記載した機能素子。

【請求項 10】 前記フラーレン分子として、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレン単体又はその混合物が使用され、前記電磁波として、RF プラズマ、紫外線又は電子線が照射される、請求項 8 に記載した機能素子。

【請求項 1 1】 光透過性電極とその対向電極との間に、導電性有機膜と前記フラーレン重合体膜とが積層され、電荷移動型ヘテロ接合構造体として構成されている、請求項 8 に記載した機能素子。

【請求項 1 2】 前記フラーレン重合体膜が前記対向電極に接している、請求項 1 1 に記載した機能素子。

【請求項 1 3】 前記フラーレン重合体膜と前記導電性有機膜との間に活性層が介在されている、請求項 1 1 に記載した機能素子。

【請求項 1 4】 前記導電性有機膜が共役 π 電子系を有する、請求項 1 1 に記載した機能素子。

【請求項 1 5】 基板上に、前記光透過性電極と前記導電性有機膜と前記フラーレン重合体膜と前記対向電極とがこの順に積層されている、請求項 1 1 に記載した機能素子。

【請求項 1 6】 基板上に、前記光透過性電極と前記フラーレン重合体膜と前記導電性有機膜と前記対向電極とがこの順に積層されている、請求項 1 1 に記載した機能素子。

【請求項 1 7】 前記導電性有機膜が、ポリビニルカルバゾール、ポリ（ p -フェニレン）-ビニレン、ポリアニリン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピリジン、ポリビニルアルコール、ポリチオフェン、ポリフルオレン、ポリパラフェニレンからなる群より選ばれた少なくとも 1 種の高分子膜、またはこれら高分子の少なくとも 1 種の原料モノマーの誘導体を重合した高分子膜である、請求項 1 4 に記載した機能素子。

【請求項 1 8】 前記導電性有機膜に導電性制御用のドーパントが添加されている、請求項 1 1 に記載した機能素子。

【請求項 1 9】 前記光透過性電極及び前記対向電極が、金属酸化物又は金属の薄膜からなる、請求項 1 1 に記載した機能素子。

【請求項 2 0】 前記光透過性電極が、インジウム酸化物にスズをドーブした金属酸化物、又は金、銀、白金、ニッケルの薄膜からなり、前記対向電極が前記金属酸化物又はアルミニウム、マグネシウム、インジウムの薄膜からなる、請求項 1 9 に記載した機能素子。

【請求項 2 1】 基体と炭素系薄膜と前記フラーレン重合体膜との積層体からなる、請求項 8 に記載した機能素子。

【請求項 2 2】 前記基体の平滑面上に前記炭素系薄膜と前記フラーレン重合体膜とがこの順に積層されている、請求項 2 1 に記載した機能素子。

【請求項 2 3】 前記基体の前記平滑面のラフネス (R a) が $1 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 2 2 に記載した機能素子。

【請求項 2 4】 前記基体上に、第 1 電極と前記炭素系薄膜と前記フラーレン重合体膜と第 2 電極とがこの順に積層されている、請求項 2 1 に記載した機能素子。

【請求項 2 5】 前記基体及び前記第 1 電極が透明である、請求項 2 4 に記載した機能素子。

【請求項 2 6】 前記基体上に、前記炭素系薄膜と一对の電極とがこの順に積層され、少なくとも前記一对の電極間に前記フラーレン重合体膜が形成されている、請求項 2 1 に記載した機能素子。

【請求項 2 7】 前記炭素系薄膜が有機化合物の熱分解法により形成された膜である、請求項 2 1 に記載した機能素子。

【請求項 2 8】 前記フラーレン重合体膜を有し、光触媒として機能する、請求項 8 に記載した機能素子。

【請求項 2 9】 基体上に前記フラーレン重合体膜が積層されている、請求項 2 8 に記載した機能素子。

【請求項 3 0】 前記フラーレン重合体膜の表面に金属微粒子が担持されている、請求項 2 8 に記載した機能素子。

【請求項 3 1】 前記金属微粒子が、スパッタ、蒸着又は塗布により前記フラーレン重合体膜上に担持されている、請求項 3 0 に記載した機能素子。

【請求項 3 2】 粒径 $0.5 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ の前記金属微粒子が前記フラーレン重合体膜上に 1000000 個/ m^2 以下の面積比率で分布している、請求項 3 0 に記載した機能素子。

【請求項 3 3】 前記金属微粒子が、白金又はパラジウムの微粒子である、請求項 3 0 に記載した機能素子。

【請求項 34】 フラーレン分子を蒸着した後、この蒸着膜に電磁波を照射することによって、前記フラーレン分子を重合体化し、得られたフラーレン重合体膜を機能素子構成層として用いる、機能素子の製造方法。

【請求項 35】 前記フラーレン分子の蒸着膜の膜厚を測定し、これによって前記膜厚を制御して前記蒸着を行い、所定厚の蒸着膜を形成した後、前記電磁波の照射によって前記蒸着膜を重合体化する、請求項 34 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 36】 前記膜厚を真空室内に配した膜厚計によって測定する、請求項 35 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 37】 前記フラーレン分子として、 C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレン単体又はその混合物を使用し、前記電磁波として、RF プラズマ、紫外線又は電子線を照射する、請求項 34 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 38】 光透過性電極とその対向電極との間に、導電性有機膜と前記フラーレン重合体膜とを積層し、電荷移動型ヘテロ接合構造体を構成する、請求項 34 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 39】 前記フラーレン重合体膜を前記対向電極に接して形成する、請求項 38 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 40】 前記フラーレン重合体膜と前記導電性有機膜との間に活性層を介在させる、請求項 38 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 41】 前記導電性有機膜として共役 π 電子系を有するものを形成する、請求項 38 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 42】 基板上に、前記光透過性電極と前記導電性有機膜と前記フラーレン重合体膜と前記対向電極とをこの順に積層する、請求項 38 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 43】 基板上に、前記光透過性電極と前記フラーレン重合体膜と前記導電性有機膜と前記対向電極とをこの順に積層する、請求項 38 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 44】 前記導電性有機膜として、ポリビニルカルバゾール、ポリ(p-フェニレン)-ビニレン、ポリアニリン、ポリエチレンオキサイド、ポリ

ビニルピリジン、ポリビニルアルコール、ポリチオフェン、ポリフルオレン、ポリパラフェニレンからなる群より選ばれた少なくとも1種の高分子膜、またはこれら高分子の少なくとも1種の原料モノマーの誘導体を重合した高分子膜を形成する、請求項41に記載した機能素子の製造方法。

【請求項45】 前記導電性有機膜に導電性制御用のドーパントを添加する、請求項38に記載した機能素子の製造方法。

【請求項46】 前記光透過性電極及び前記対向電極を、金属酸化物又は金属の薄膜で形成する、請求項38に記載した機能素子の製造方法。

【請求項47】 前記光透過性電極を、インジウム酸化物にスズをドーブした金属酸化物、又は金、銀、白金、ニッケルの薄膜からなり、前記対向電極が前記金属酸化物又はアルミニウム、マグネシウム、インジウムの薄膜で形成する、請求項46に記載した機能素子の製造方法。

【請求項48】 基体と炭素系薄膜と前記フラーレン重合体膜との積層体を構成する、請求項34に記載した機能素子の製造方法。

【請求項49】 前記基体の平滑面上に前記炭素系薄膜と前記フラーレン重合体膜とをこの順に積層する、請求項48に記載した機能素子の製造方法。

【請求項50】 前記基体の前記平滑面のラフネス（Ra）を1 μ m以下とする、請求項49に記載した機能素子の製造方法。

【請求項51】 前記基体上に、第1電極と前記炭素系薄膜と前記フラーレン重合体膜と第2電極とをこの順に積層する、請求項48に記載した機能素子の製造方法。

【請求項52】 前記基体及び前記第1電極を透明とする、請求項51に記載した機能素子の製造方法。

【請求項53】 前記基体上に、前記炭素系薄膜と一対の電極とをこの順に積層し、少なくとも前記一対の電極間に前記フラーレン重合体膜を形成する、請求項48に記載した機能素子の製造方法。

【請求項54】 前記炭素系薄膜を有機化合物の熱分解法により形成する、請求項48に記載した機能素子の製造方法。

【請求項55】 前記フラーレン重合体膜を有し、光触媒として機能する素

子を得る、請求項 3 4 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 5 6】 基体上に前記フラーレン重合体膜を積層する、請求項 5 5 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 5 7】 前記フラーレン重合体膜の表面に金属微粒子を担持させる、請求項 5 5 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 5 8】 前記金属微粒子を、スパッタ、蒸着又は塗布により前記フラーレン重合体膜上に担持させる、請求項 5 7 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 5 9】 粒径 $0.5 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ の前記金属微粒子を前記フラーレン重合体膜上に $1000000 \text{ 個}/\text{m}^2$ 以下の面積比率で分布させる、請求項 5 7 に記載した機能素子の製造方法。

【請求項 6 0】 前記金属微粒子として、白金又はパラジウムの微粒子を用いる、請求項 5 7 に記載した機能素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば太陽電池や発光ダイオード等に用いられるフラーレン重合体及びその生成方法、並びに、フラーレン重合体を構成材料の一部とする電荷移動型ヘテロ接合構造体、炭素系複合構造体及び光触媒などの機能素子及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、例えば太陽電池の構成材料として、シリコン p n 接合半導体等が広く用いられ、昨今ではそのエネルギー変換効率が開発当初に比べてかなり向上している。

【0003】

太陽電池の素材としては上記シリコン以外にチタニアなどがあるが、最近では炭素化合物の一つであるフラーレンが注目されるようになった。以下、その発見ならびに開発の歴史を振り返りつつ、フラーレンの特徴について述べる。

【0004】

フラーレンはダイヤモンドや黒鉛と同様に炭素原子のみからなる一連の炭素化合物のことである。その存在が確かめられたのは20世紀末に大分近づいてきた頃で、1985年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見された。しかし実際に製造法が確立されるにはさらに5年の歳月を待たねばならず、1990年に至って初めて炭素電極のアーカ放電によるフラーレン(C_{60})の製造法が見い出され、それ以来、フラーレンは炭素系半導体材料等として注目される存在となっている。(Kratschmer, W.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.R. Chem. Phys. Lett. 1990, 170, 167. Kratschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R. Nature 1990, 347, 354.)

【0005】

フラーレンは、60個以上の偶数個の炭素原子が球状に結合して分子集合体を構成した球状炭素 C_n ($n=60, 70, 76, 78, 80, 82, 84 \dots$ など)である。中でも特に代表的なのは、初めに挙げた炭素数が60の C_{60} と70の C_{70} である。このうち C_{60} フラーレンは正二十面体の頂点を全て切り落として正五角形を出した切頭二十面体と呼ばれる多面体構造を有し、図5(A)に示すようにその60個の頂点が全て炭素原子で占められた言わばサッカーボール型の分子構造を有する。それに対して、 C_{70} は図5(B)に示すようにラグビーボール型の分子構造を有する。

【0006】

C_{60} の結晶は C_{60} 分子が面心立方構造に配置され、バンドギャップが約1.6 eVであって半導体とみなせる。純粋な状態では約 $10^{14} \Omega / \text{cm}$ の電気抵抗を有する。そして、500℃で約1 mm Torrの蒸気圧があり、昇華によって薄膜を蒸着することができる。 C_{60} に限らず、フラーレン分子は真空又は減圧下において容易に気化できることから、蒸着膜を形成し易い素材である。

【0007】

しかしながら、最も量産性に富む C_{60} や C_{70} 等のフラーレン分子は双極子モーメントがゼロであることから、それから得られる蒸着膜は、分子間にファン・デル・ワールス力しか働かず、強度的に脆弱である。そのため、この蒸着膜を空气中にさらすと、フラーレン分子間の隙間に酸素や水分子等が拡散進入し易く(図

10 参照)、その結果、構造的に劣化するだけでなく、その電子物性に悪影響を及ぼすことがある。このようなフラーレン蒸着薄膜の脆弱さは、フラーレンを薄膜電子デバイスの製作に適用するとき、デバイスの安定性の面で問題となる。さらにフラーレン分子間へ拡散進入した酸素分子により常磁性中心が発現するので、その薄膜特性の安定性の面からも問題があった。

【0008】

このような問題点を克服するため、近年、フラーレン分子同士を重合させる、いわゆるフラーレン重合体膜の製造方法が提唱されている。その代表例として光誘起によるフラーレン重合体の製膜方法を挙げることができる。[(a) Rao, A.M.; Zhou, P.; Wang, K.-A.; Hager, G.T.; Holden, J.M.; Wang, Y.; Lee, W.-T.; Bi, X.-X.; Eklund, P.C.; Cornett, D.S.; Duncan, M.A.; Amster, I.J. *Science* 1993, 256, 955. (b) Cornett, D.C.; Amster, I.J.; Duncan, M.A.; Rao, A.M.; Eklund, P.C. *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 5036. (c) Li, J.; Ozawa, M.; Kino, N.; Yoshizawa, T.; Mitsuki, T.; Horiuchi, H.; Tachikawa, O.; Kishio, K.; Kitazawa, K. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 227, 572.]

【0009】

この方法はあらかじめ製膜したフラーレン蒸着膜に対し、蒸着後に光照射を行うものであるが、重合時に生じる体積収縮のため膜の表面に無数のヒビがはいり易く、強度の面で問題がある。しかもこの方法では、面積の広い均一な薄膜を成膜することは極めて困難である。

【0010】

その外にも、フラーレン分子に圧力や熱を加えるか、あるいはフラーレン分子同士を衝突させることによってフラーレン重合体膜を製膜できることが知られているが、これらの方法では製膜はできても薄膜を得ることは困難である。[分子衝突法 (a) Yeretzian, C.; Hansen, K.; Diederich, F.; Whetten, R.L. *Nature* 1992, 359, 44. (b) Whetten, R.L.; Yeretzian, C. *Int. J. Mod. Phys.* 1992, B6, 3801. (c) Hansen, K.; Yeretzian, C.; Whetten, R.L. *Chem. Phys. Lett.* 1994, 218, 462. (d) Seifert, G.; Schmidt, R. *Int. J. Mod. Phys.* 1992, B6, 3845. イオンビーム法 (a) Seraphin, S.; Zhou, D.; Jiao, J. *J. Mater. Res.* 1993, 8, 1995. (b) Gaber, H.; Busma

nn, H.-G.; Hiss, R.; Hertel, I. V.; Romberg, H.; Fink, J.; Bruder, F.; Brenn, R. J. Phys. Chem, 1993, 97, 8244. 圧力法 (a) Duclos, S. J.; Brister, K.; Haddon, R. C.; Kortan, A. R.; Thiel, F. A. Nature 1991, 351, 380. (b) Snoke, D. W.; Raptis, Y. S.; Syassen, K. 1 Phys. Rev. 1992, B45, 14419. (c) Yamawaki, H.; Yoshida, M.; Kakudate, Y.; Usuda, S.; Yokoi, H.; Fujiwara, S.; Aoki, K.; Ruoff, R.; Malhotra, R.; Lorents, D. J. Phys. Chem. 1993, 97, 11161. (d) Rao, C. N. R.; Govindaraj, A.; Aiyer, H. N.; Seshadri, R. J. Phys. Chem. 1995, 99, 16814.]

【 0 0 1 1 】

一方、これら従来法に替るフラーレン重合法（又は製膜方法）として注目に値するのが、本発明者が先に提唱したプラズマ重合法やマイクロ波（プラズマ）重合法である。（たとえばTakahashi, N.; Dock, H.; Matsuzawa, N.; Ata, M. J. Appl. Phys. 1993, 74, 5790.）。このような方法で得られるフラーレン重合体（図9及び図11）の膜は、フラーレン分子が電子励起状態を経て重合してできた薄膜であり、フラーレン蒸着薄膜に比較して強度が格段に増加し、緻密にしてかつ柔軟性に富む。そして真空中でも大気中でもその電子物性がほとんど変化しないことから、その緻密な薄膜構造が酸素分子等による膜内部への拡散進入を効果的に抑制しているのだと考えられる。事実、このような方法で薄膜を構成するフラーレンの多量体が生成されることは、レーザアブレーション法による飛行時間型質量分析によって知ることができる。

【 0 0 1 2 】

プラズマ法の種類を問わず、フラーレン重合体膜の電子物性はその重合形態に大きく依存するものと思われる。実際にマイクロ波プラズマ法により得られたC₆₀の重合体膜の質量分析結果は、以前発明者らが報告したC₆₀のアルゴンプラズマ重合体薄膜のそれと、酷似している [Ata, M.; Takahashi, N.; Nojima, K. J. Phys. Chem. 1994, 98, 9960. Ata, M.; Kurihara, K.; Takahashi, J. Phys. Chem. B 1996, 101, 5. 参照]。

【 0 0 1 3 】

フラーレン重合体の微細構造については、パルスレーザ励起の飛行時間型質量分析（TOF-MS）によって推定することができる。一般に高分子量のポリマ

ーを非破壊的に測定する方法として、マトリックスアシスト法が知られている。しかし、フラーレン重合体を溶解する溶媒が存在しないことから、重合体の実際の分子量分布を直接評価することは困難である。LDITOF-MS (Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectroscopy) による質量評価も、適当な溶媒が無いことと、 C_{60} とマトリックス分子とが反応してしまうためマトリックスアシスト法が適用できない等の理由により、実際のフラーレン重合体の質量分布を正確に評価することは困難である。

【 0 0 1 4 】

C_{60} 重合体の構造は、 C_{60} が重合を起こさない程度のレーザパワーのアブレーションで観測したLDITOF-MSの多量体のピーク位置や2量体のプロフィールから、推定することができる。たとえば50Wのプラズマパワーで得られた C_{60} 重合膜のLDITOF-MSは、 C_{60} 分子間の重合が4個の炭素のロスを伴う過程が最も確率的に高いことを示している。すなわち2量体の質量領域において C_{120} はマイナープロダクトであり、最も高い確率で生成するのは C_{116} である。

【 0 0 1 5 】

また半経験的レベルの C_{60} の2量体の計算によると、この C_{116} は図6に示すような D_{2h} 対称 C_{116} であると考えられる。これは C_{58} の再結合によって得られるが、この C_{58} は C_{60} のイオン化状態を含む高い電子励起状態から C_2 が脱離して生成されることが報告されている [(a)Fieber-Erdmann, M. et al, Z. Phys. D1993, 26, 308. (b)Petrie, S. et al, Nature 1993, 356, 426. (c)Eckhoff, W.C.; Scuseria, G. E.; Chem. Phys. Lett. 1993, 216, 399.] 。

【 0 0 1 6 】

この開殻 C_{58} 分子が5員環2個が隣接する構造へ転位する以前に2分子で結合すれば、図6 (B) に示される C_{116} が得られる。しかし本発明者は、 C_{60} のプラズマ重合の初期の過程ではあくまでも励起三重項メカニズムによる[2+2]環状付加反応(反応生成物は図6 (A) に示す)が生じると考えている。また、前記のように最も高い確率で C_{116} が生成するのは、 C_{60} の電子励起三重項状態から図6 (A) のように[2+2]環状付加反応により生成した $(C_{60})_2$ のシクロ

ブタンを形成する4個の SP^3 炭素の脱離と、2個の C_{58} 開殻分子の再結合とによるためと考えられる。

【0017】

例えば、TOF-MSのイオン化ターゲット上の C_{60} 微結晶に強いパルスレーザー光を照射すると、マイクロ波プラズマ重合法と同様にフラレン分子が電子励起状態を経て重合が起こるが、 C_{60} 光重合体のピークとともに C_{58} 、 C_{56} 等のイオンも観測される。

【0018】

しかし、 C_{58}^{2+} あるいは C_2^+ 等のフラグメントイオンは観測されないことから、前記Fieber-Erdmannらの文献に述べられているような C_{60}^{3+} から直接 C_{58}^{2+} と C_2^+ へフラグメンテーションすることは、この場合には考えられない。また、 C_2F_4 ガスプラズマ中で C_{60} を気化させて製膜した場合、そのLDITOF-MSには C_{60} のFあるいは C_2F_4 のフラグメントイオンの付加体のみが観測され、 C_{60} 重合体は観測されない。このように C_{60} 重合体の観測されないLDITOF-MSには、 C_{58} 、 C_{56} 等のイオンも観測されないという特徴がある。これらの観測結果もまた、 C_2 の損失が C_{60} 重合体を経てから起こることを支持している。

【0019】

では、その C_2 損失が、プラズマ重合において果して図6(A)に示す[2+2]環状付加反応による1, 2-(C_{60})₂から直接起こるのかどうかということが、次に問題となる。それを、ムーリーや大澤らは1, 2-(C_{60})₂の構造緩和のプロセスを提唱して以下のように説明している [(a)Murry, R.L. et al, Nature 1993, 366, 665. (b)Strout, D.L. et al, Chem. Phys. Lett. 1993, 214, 576. Osawa, E. 私信]。

【0020】

両者とも図6(A)に示す1, 2-(C_{60})₂の構造緩和の初期過程では、クロスリンク部位の最も歪みの大きい1, 2-C-C結合の開裂した C_{120} (b)を経て、Stone-Wales 転位 (Stone, A.J.; Wales, D.J. Chem. Phys. Lett. 1986, 128, 501. (b) Satio, R. Chem. Phys. Lett. 1992, 195, 537.) によるはしご型のクロス

リンクを有する C_{120} (c) から、目的の C_{120} (d) が生成されるとしている。図 6 (A) の 1, 2- $(C_{60})_2$ から C_{120} (b) へ転位するとエネルギー的に不安定化するが、さらに転位するにつれて再度安定化する。

【0021】

このようにプラズマ誘起による C_{60} の重合において観測される $n C_2$ の損失が、その初期過程と考えられる図 6 (A) の 1, 2- $(C_{60})_2$ から直接起こるのか、あるいはこれがある程度構造緩和した後で起こるのか明確な知見は得られていないが、観測される C_{118} は C_{120} (d) からの C_2 の脱離とダングリングの再結合によって図 7 の様な構造をとるものと考えられる。また、図 7 の C_{118} の梯子型クロスリンクの 2 個の炭素が脱離しダングリングが再結合することによって、 C_{116} が得られる。2 量体の TOF-MS に奇数個のクラスターがほとんど観測されないことや構造の安定さからすると、 C_2 の損失が 1, 2- $(C_{60})_2$ から直接起こるよりも、 C_{120} (d) を経て起こると考えた方が、理にかなっているように思われる。

【0022】

また、大澤らは前記文献に C_{120} (a) から多段階の Stone-Wales 転位による構造緩和を経て、 D_{5d} 対称 C_{120} 構造が得られることを記述している。この C_{120} の構造は C_{70} 分子のグラファイト構造が C_{120} まで延びたもので、 C_{60} 重合体からナノチューブが得られることを示唆する点で興味深い。しかし、プラズマ照射による重合体の形成に際しては、 C_{60} 重合体の TOF-MS を見るかぎり、このような多段階の転位反応による構造緩和よりも C_2 の損失を伴う構造緩和の過程が優先すると考えられる。

【0023】

一般に π 軌道と σ 軌道が直交する平面共役化合物では $^1(\pi - \pi^*) - ^3(\pi - \pi^*)$ 間のスピン遷移は禁制であり、振電相互作用により σ 軌道が混ざる場合に許容となる。 C_{60} の場合には π 共役系の非平面性により π 軌道と σ 軌道がミキシングすることから $^1(\pi - \pi^*) - ^3(\pi - \pi^*)$ 間のスピン-軌道相互作用による項間交叉が可能となり、 C_{60} の高い光化学反応性がもたらされる。 C_{60} 分子の切頭 20 面体という高い対称性は電子励起状態間や振動準位間の遷移に厳しい禁制

則をもたらす反面、平面分子では禁制であるスピン多重度の異なる ($\pi - \pi^*$) 性の状態間の遷移を許容する点が、フラーレン、特に C_{60} の電子励起状態の挙動の特徴である。

【0024】

プラズマ重合は C_{70} 分子の重合にも適用可能である。しかし、 C_{70} 分子間の重合となると、そのメカニズムを理解することは C_{60} の場合より容易でない。図 8 (A) に示した構造の緩和過程で生成する、より安定な C_{136} の分子構造を図 8 (B) に示す。

【0025】

このようなプラズマ等の電磁波誘起の重合法で得られる C_{60} の重合体膜の導電性は半導体的であり、暗電流の温度依存性から評価したバンドギャップは 1.5 ~ 2 eV 程度である。大気中の酸素拡散の影響が蒸着膜に比べて著しく少ないこともまた重合膜の特徴である。マイクロ波パワー 200 W で得られる C_{60} 重合膜の暗電流は $10^{-7} \sim 10^{-8} \text{ S/cm}$ 程度であるのに対し、同じマイクロ波パワーで得られる C_{70} 重合膜では 10^{-13} S/cm 以下とほぼ絶縁体である。このような重合膜の電気導性の違いはその重合膜の構造に起因すると考えられる。 C_{60} 重合膜の場合、図 6 (A) の [2+2] 環状付加反応による $1, 2 - (C_{60})_2$ の 2 量体のクロスリンクは、2 分子の C_{60} が開殻ピラジカル状態となる 1 本のクロスリンクボンド同様に、導電性の向上には寄与しないと考えられる。これに対し、 C_{116} の様な分子間クロスリンクは π 共役系を形成することから、導電性の向上に寄与すると考えられる。 C_{118} , C_{114} , C_{112} 等のクロスリンク構造についても現在検討中であるが、 $1, 2 - (C_{60})_2$ のクロスリンク部位の炭素の脱離と再結合からなる、導電性に寄与する π 共役したクロスリンクであると考えられる。

【0026】

通常、導電性はフラーレン分子間の導電性のクロスリンクの数に対してリニアに増加するのではなく、ある一定の数で浸透限界を超えて大きく変化するはずである。前述したように、 C_{70} の場合には C_{60} に比べ [2+2] 環状付加反応の確率が低いのみならず、 C_{140} から C_{136} の様な導電性のクロスリンク構造への構造緩和

和も特定の部位のみでしか起こりえないと考えられる。従って C_{60} の重合体膜には導電性に寄与するクロスリンクの数が多く浸透限界を越えているが、 C_{70} の場合には低い重合の確率と導電性のクロスリンクの形成の制限から浸透限界を越えていないことが、両者の大きな導電性の違いの原因と考えられる。

【 0 0 2 7 】

【発明が解決しようとする課題】

以上、フラーレン分子の発見からその蒸着膜及び重合体膜、更には重合のメカニズムについて説明してきたが、上述した例えば太陽電池について再び述べることにする。

【 0 0 2 8 】

フラーレンという素材は、経済的にも物性的にも改良された太陽電池が得られる可能性を秘めており、事実これ迄にもフラーレンを構成材料とする太陽電池が幾つか提案されている（特許第 9 6 5 6 4 7 3 号、同 9 5 2 3 0 2 4 8 号、同 9 9 3 2 5 1 1 6 号、USP 第 5 1 7 1 3 7 3 号、WO 第 9 4 0 5 0 4 5 号等）。

【 0 0 2 9 】

しかし、提案されたどの太陽電池も、フラーレン蒸着膜を使用する点では共通しており、したがって既述した蒸着膜の脆弱さに由来する問題点、とりわけ耐久性や電子物性に関する問題が、未解決のままである。

【 0 0 3 0 】

ところで、上記蒸着膜と同じフラーレン系に属するフラーレン重合体膜は、ポリマーバルクへの酸素拡散が生じない等の優れた物性により、十分な耐久性を示すものであるが、実際にこれを例えば太陽電池製作のための構成材料に用いる場合、そのフラーレン重合体膜を種々の方法で成膜している。

【 0 0 3 1 】

例えば、フラーレン C_{60} は、光重合、プラズマ重合、アルカリ金属ドーバントから C_{60} 分子への電荷移動、電気化学プロセス等の種々の方法で重合できる。この場合、上述したように、電子的に励起された三重項状態を経由した $[2+2]$ 環状付加は、最も起こり得る重合の経路であり、結果としてシクロブタン環が形成される。これには、分子間の $C-C$ 結合を形成する C_{60} の $6-6$ の二重結合で

s p 2 - s p 3 の混成が必要である。

【 0 0 3 2 】

そこで、本発明者は、例えばプラズマ成膜プロセスを用いて C_{60} を重合したところ、フラーレン重合体（ポリマー）膜が A r プラズマ雰囲気中での C_{60} の昇華によって生成されるため、このプロセスには次の 2 つの大きな不利な点があることが判明した。

【 0 0 3 3 】

(1) 成膜中は膜の厚さを制御できない。これは、高いプラズマ密度や電子密度などの雰囲気によって膜厚計 (crystal monitor) の性能が制約を受ける (“ Handbook of Thin Film Process Technology”, 1995 IOP Publishing Ltd, Do: 4-5 参照) ことにより、成膜中の膜厚測定を行えず、従って成膜中に膜厚情報に基づくプラズマ発生条件のコントロールを行えない。

【 0 0 3 4 】

(2) C_{60} 重合のために励起されたプラズマによって、複数の構造を成膜する間に、既に成膜された層の構造変化が起こる。例えば、既に形成された C_{60} 重合体の C_{60} 分子骨格がプラズマによって構造変化したり、また下地の有機膜などがプラズマでダメージを受けてしまう。

【 0 0 3 5 】

本発明の目的は、太陽電池等の機能素子において、膜厚の制御を可能とし、常に所望の膜厚のフラーレン重合体を生成すると共に、フラーレン分子の構造を保持した良質の重合体を下地のダメージも少なくして生成するフラーレン重合体及びその生成方法、並びに、フラーレン重合体を用いた機能素子及びその製造方法を提供することにある。

【 0 0 3 6 】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、フラーレン分子の蒸着膜が R F プラズマ等の電磁波の照射によって重合体化されてなる、フラーレン重合体、及びそのフラーレン重合体膜を有する太陽電池等の機能素子に係るものである。

【 0 0 3 7 】

また、本発明は、フラーレン分子を蒸着した後、これに、RFプラズマ等の電磁波を照射することによって、前記フラーレン分子を重合体化する、フラーレン重合体の生成方法、及びそのフラーレン重合体膜を機能素子構成層として用いる機能素子の製造方法も提供するものである。

【0038】

本発明のフラーレン重合体及び機能素子、並びにこれらの生成方法又は製造方法によれば、フラーレン分子の蒸着膜をまず成膜した後に、この蒸着膜を電磁波の照射によって重合体化しているので、膜厚計によって蒸着膜厚を測定し、この測定情報に基づいて蒸着条件（蒸着温度等）をコントロールすることによって、常に所望の蒸着膜を形成でき、従って電磁波照射によるフラーレン重合体膜の膜厚も効果的に容易かつ正確にコントロールして常に所望の膜厚を得ることができる。

【0039】

しかも、フラーレン蒸着膜は、電磁波照射によって、蒸着膜を構成するフラーレン分子の構造を保持したまま重合するため、フラーレン分子骨格を保持したきれいな構造のフラーレン重合体膜を形成でき、しかもその下地に有機膜などが存在していても、その上に成膜される蒸着膜は下地にダメージを与えることはなく、また蒸着膜の存在によって電磁波照射からも上記の下地を保護することができる。

【0040】

【発明の実施の形態】

本発明においては、例えば、図1（A）のように基板1上にフラーレン分子（例えば C_{60} ）の蒸着膜4Aを形成し、この蒸着中に蒸着膜4Aの膜厚を測定し、これによって前記膜厚を例えば10Å（単分子層厚）～200nmに制御して蒸着を行い、所定厚の蒸着膜を形成した後、図1（B）のように、RFプラズマなどの電磁波10の照射によって蒸着膜4Aを重合体化してフラーレン重合体膜4を形成することができる。この場合、図2に示すように、前記膜厚を真空室13内に配した膜厚計11によって測定することができる。

【0041】

図 2 は蒸着装置を示すものであって、真空容器 1 3 内にサセプタ 1 2 を配し、この上にフラーレン蒸着膜を付着させるための基板（すなわち、例えば導電性高分子膜を光透過性電極上に形成した基板 1）がセットされる。

【 0 0 4 2 】

また、この真空容器 1 3 内には、原料のフラーレン分子を収納するモリブデンボート等の容器 1 7 が配設され、これは外部の抵抗加熱用電源 1 8 に接続されている。

【 0 0 4 3 】

このような構造の蒸着装置において、脱気した真空容器 1 3 内において容器 1 7 に通電してこれを加熱し、その中のフラーレン分子を気化させ、フラーレン蒸着膜 4 A を基板 1 上に形成する。

【 0 0 4 4 】

図 3 は高周波プラズマ重合装置を示すもので、真空容器 2 3 内に 1 対の電極 1 4 a、1 4 b が対向配置され、これらは外部の高周波電源 1 5 に接続されており、一方の電極 1 4 b 上にはフラーレン蒸着膜 4 A を形成した基板 1 がセットされる。

【 0 0 4 5 】

このような構造の重合装置において、まず排気口 2 0 より脱気した真空容器 2 3 内にたとえば低圧の不活性ガス（アルゴンその他）を導入口 1 9 から供給し、器内を同ガスで満たしてから、高周波電源 1 5 から高周波電圧を印加して電極 1 4 a - 1 4 b 間に高周波プラズマを発生させるとともに前記フラーレン蒸着膜 4 A に照射すると、このフラーレン蒸着膜 4 A は重合体化し、 π 電子骨格を保持したフラーレン重合体膜 4 を形成することができる。

【 0 0 4 6 】

なお、高周波電源 1 5 は直流電源に替えてもよいし（直流プラズマ法）、また図 2 と図 3 の装置を図 4 のように複合化し、電源 1 5 を駆動せずに（従ってプラズマは発生しない）容器 1 7 を加熱した場合は、フラーレンの蒸着膜 4 A が基板 1 上に形成される。そして、同じ装置内で電源 1 5 を駆動して上記と同様に重合体化を行わせることができる。

【 0 0 4 7 】

前記フラーレン分子としては C_{60} 、 C_{70} 等のフラーレン単体又はその混合物を使用し、前記電磁波として、RFプラズマ、紫外線又は電子線を照射することができる。

【 0 0 4 8 】

また、本発明に基づく機能素子、例えば電荷移動型ヘテロ接合構造体は、光透過性電極とその対向電極との間に、導電性有機膜と前記フラーレン重合体膜とが積層されているものである。

【 0 0 4 9 】

この電荷移動型ヘテロ接合構造体の製造方法は、前記光透過性電極を形成する工程と、前記導電性有機膜を形成する工程と、前記フラーレン蒸着膜を形成してこれを前記フラーレン重合体膜に重合体化する工程と、前記対向電極を形成する工程とを具備するものである。

【 0 0 5 0 】

このヘテロ接合構造体は、少なくとも一方を光透過性とする一対の電極間に、電子供与性である導電性有機膜と電子受容性であるフラーレン重合体膜とが積層されているので、光誘起による電荷移動が可能であり、太陽電池や発光ダイオードなどに好適な用途を有する。そして、構成材料の一部にフラーレン重合体膜が用いられているので、フラーレン蒸着膜を用いる場合に比較して、耐久性と電子物性において一段と優れている。蒸着膜の場合には、大気中での評価中、約1日で特性は完全に失なわれ易いが、重合体化すれば、1ヶ月後でも特性はほとんど変化しない。

【 0 0 5 1 】

また、特に太陽電池に適用した場合は、従来のシリコンpn接合型太陽電池とは比べて、著しく低コストで軽量であり、柔軟性に優れた薄膜が可能となり、かつ、エネルギー変換効率に遜色がなく、更にチタニア系太陽電池のように増感剤を用いずとも優れた光電変換効率を達成できる。

【 0 0 5 2 】

この電荷移動型ヘテロ接合構造体は、前記光透過性電極とその対向電極との間

に、前記導電性有機膜と前記フラーレン重合体膜とが積層されていてよく、またこの積層構造において、フラーレン重合体膜が対向電極に接していることが好ましい。

【0053】

また、このような場合も含めて、フラーレン重合体膜と導電性有機膜との間に活性層がキャリア発生層として介在していることが好ましい。

【0054】

また、各電極の外面側（大気に露出する面）に基板を適宜、設けることができる。

【0055】

代表的なヘテロ接合構造体としては、図19（A）に示すように、シリコンやガラス等でできた透明基板1の上にITO（Indium tin oxide: インジウム酸化物にスズをドーピングしたもの）などの光透過性電極2と、ポリチオフェンなどの導電性高分子膜3と、この導電性高分子膜とヘテロ接合を形成するフラーレン重合体膜4と、アルミニウムなどからなる対向電極5とが、この順に積層されていることが望ましい。さらに、図19（B）に示すように、導電性高分子膜3とフラーレン重合体膜4との間に、キャリア発生層としてたとえばカーボンナノチューブやフタロシアニン等の活性層6が介在していることが好ましい。ここで、導電性高分子膜3、活性層6、フラーレン重合体膜4の各厚みはそれぞれ0.1～50nm（好ましくは5～20nm）（以下、同様）であってよい。

【0056】

ただし、図20（A）及び（B）に示すごとく、導電性高分子膜3とフラーレン重合体膜4とが互いに入れ替わったヘテロ接合構造体も電荷移動が可能である。

【0057】

前記導電性有機膜は電子供与性を有しており、さらには共役 π 電子系を含むP型の導電性高分子から形成されていることが望ましい。その好ましい具体例を幾つか挙げると、ポリビニルカルバゾール、ポリ（p-フェニレン）-ビニレン、ポリアニリン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピリジン、ポリビニルアル

コール、ポリチオフェン、ポリフルオレン及びポリパラフェニレンなどから選ばれた少なくとも1種、或いはこれらの少なくとも1種の構成モノマーの誘導体からなるポリマーがある。

【0058】

なお、この導電性有機膜には、その導電性を制御するために、硫酸根等をはじめ公知のドーパントが添加されていてもよい。

【0059】

前記フラーレン重合体膜は電子受容性の薄膜として機能し、好ましくはC60の重合体及び／又はC70の重合体から構成され、例えば上述した各種のものが例示される。このフラーレン重合体膜は、図10に示すフラーレン蒸着膜に比べ、フラーレン分子間が共有結合によって密に結合していることが特徴的である。

【0060】

また、好ましく設けられる前記活性層はキャリアの発生層であり、その材料としては、 π 電子系を有する色素、金属錯体、導電性高分子、フラーレン分子、及びその化学修飾された誘導体、単層や多層のカーボンナノチューブ等の単体もしくは複合体、などが挙げられる。上記色素としてはシアニン色素、フタロシアニン及びその金属錯体、あるいはポルフィリンやその金属錯体などがある。

【0061】

前記光透過性電極及び対向電極の材料は金属酸化物又は金属の薄膜からなっていてよい。光透過性電極の材料としては、一般的に前記したITO（インジウム酸化物にスズをドーブしたもの）が好ましいが、これ以外にも、金、銀、白金、ニッケルなどの薄膜も使用できる。また、前記対向電極の材料としては、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなどの金属の1種又はその合金、あるいはITOなどがある。

【0062】

一方、前記電荷移動型ヘテロ接合構造体の製造方法は、基本的に光透過性電極の形成工程、導電性有機膜の形成工程、フラーレン重合体膜の形成工程及び対向電極の形成工程からなるが、必ずしもこれらの工程の順序にとらわれない。さらに、上記光透過性電極や対向電極に基板を取付ける工程とか、あるいは活性層を

介在させる工程等が、必要に応じて付加される。

【 0 0 6 3 】

前記光透過性電極の形成工程では、同電極を単独に形成するよりも、それを基板上に形成するのが一般的であり、前述したITOなどの電極材料を基板上に蒸着やスパッタリング等の手法を用いて製膜する。

【 0 0 6 4 】

ITOに替えて他の材料、たとえば金などの安定な金属材料の薄膜を用いるときは、これを基板上により薄く製膜して、光透過性を確保することが重要となる。なお、光透過性電極の形状やパターンは、マスクその他の公知の手段により自由に工夫できる。

【 0 0 6 5 】

前記導電性有機膜（又はフラーレン重合体膜）は、光透過性電極の上に形成される（なお、フラーレン重合体膜を光透過性電極上に形成する場合は、導電性有機膜を用いる場合と逆にすればよいので、以下、説明を割愛する）。

【 0 0 6 6 】

この形成工程では、前記光透過性電極上に、電子供与性を有する有機低分子化合物の蒸着膜やプラズマ重合体膜を形成する。

【 0 0 6 7 】

すなわち、高分子物質の単量体や π 電子を含む有機低分子化合物を気化させ、この気体に比較的低エネルギーの高周波プラズマ、紫外線、電子線を照射すると、前記光透過性電極上に導電性有機膜を形成することができる。

【 0 0 6 8 】

こうした π 共役有機低分子の蒸着膜やフラーレンプラズマ重合体膜は少なくとも 10^{-9} S/cm 程度以上の導電性を有する。また、フラーレン重合体膜は電子受容性の薄膜として機能することから、ここに言う有機低分子の蒸着膜やプラズマ重合体膜は、電子供与性薄膜として機能する必要がある。

【 0 0 6 9 】

前記低分子有機化合物としては、具体的にはエチレンやアセチレン等の π 共役低分子やベンゼン、ナフタレン、アントラセンのようなカタ縮合有機化合物、ペ

リレン、コロネンのようなペリ縮合芳香族化合物、あるいはこれら化合物の窒素や酸素、硫黄のようなヘテロ原子誘導体等が含まれる。また、例えば酸素、硫黄、セレン、テルル等は有機骨格系の中にヘテロ原子として組み込むことができるが、これらの元素は通常2電子を π 共役系に供給することから、例えばベンゼンと等 π 電子系となる酸素や硫黄のヘテロ環化合物としてはフランやチオフェンなどがある。さらにこれら元素の一個が6員環に組み込まれたり、2個が5員環に組み込まれた場合には、 π 電子系が $4n+2$ 則に照して過剰に存在するために、強い電子供与性化合物となる。たとえばテトラチアフルバレンが、そのような強い電子供与性化合物の典型例である。このような電子供与性の強い有機化合物の蒸着薄膜やプラズマ重合体膜は、後述する電子受容性フラーレン重合体膜とヘテロ接合を形成して、より効果的に光誘起による電荷移動をおこすことができる。

【0070】

前記導電性有機膜の形成材料を、ポリマーの具体例で説明すると、先に挙げたポリビニルカルバゾールやポリチオフェンなどの外に、下記のような高分子物質もしくはその誘導体が使用でき、これらは2種以上を混合して用いることもできる。

【0071】

即ち、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘクソキシ)-p-フェニレン]-ビニレン、ポリ[2-メトキシ-5-(2'-エチルヘクソキシ)-1,4-パラフェニレンビニレン、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)、ポリパラフェニレン、ポリ(2,5-ジヘプチロキシ-1,4-フェニレン)、ポリフェニレン、ポリアニリン、ポリ(p-フェニレン)、ポリエチレンオキシド、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ(ビニルアルコール)などである。また、これら高分子化合物のモノマーや π 電子系を含む有機化合物のガス雰囲気において、比較的低エネルギーの高周波プラズマや紫外線、X線、電子線等の照射による重合を行って、高導電性有機薄膜を形成することも可能である。

【0072】

次に、前述のように形成した導電性有機膜上にフラーレン重合体膜を上述した

ようにして形成する。

【 0 0 7 3 】

なお、前記各工程を経て得られた光透過性電極－導電性高分子膜－フラーレン重合体膜（あるいは光透過性電極－フラーレン重合体膜－導電性高分子膜）とからなる積層体に対し、更なる工程として、対向電極を形成することが必要である。

【 0 0 7 4 】

この対向電極は、たとえばITOなどの酸化物の外に、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなどの金属、またはこれらの2種以上の金属からなる合金で構成され、蒸着やスパッタリング、電子銃、電解メッキなどの手法を用いて前記フラーレン重合体膜上に薄膜として形成することができる。

【 0 0 7 5 】

このようにして得られるヘテロ接合構造体は、電極間に電子供与性の導電性高分子と、電子受容性のフラーレン重合体膜とが積層されているので、光誘起による電荷移動が可能である。更に言うと、ヘテロ接合薄膜の両側において導電性電極との接合がオーミック接合であり、しかもヘテロ接合においてエネルギーバンドにステップが存在しない場合は電子とホールとの移動がスムーズとなり、太陽電池として機能するのに対し、エネルギーバンドにステップが存在する場合は、そこで電子とホールが再結合して光を発生するので、発光ダイオードとして機能する。ステップの有無は前述した電極間の積層体の材料を工夫することにより、調整することができる。

【 0 0 7 6 】

本発明の機能素子は、炭素系複合構造体として、基体と炭素系薄膜と前記フラーレン重合体膜との積層体からなっていてよい。

【 0 0 7 7 】

この炭素系複合構造体の製造方法は、基体上に、炭素系薄膜を有機化合物の熱分解により形成する工程と、前記フラーレン蒸着膜を形成してこれを前記フラーレン重合体膜に重合体化する工程とからなる。

【 0 0 7 8 】

この炭素系複合構造体は、基体上に積層される炭素系薄膜とフラーレン重合体膜とが、ともに殆ど炭素から構成されているので、互いに親和性が良好であり、そのため両膜間の密着性は高い。

【0079】

また、炭素系薄膜は、基体の表面が平滑であればあるほど基体と強く密着でき、緻密で力学的強度の大きな膜に形成され、しかもその表面は基体表面に倣って（又は追隨して）平滑面に形成されるので、更にその上に積層され得るフラーレン重合体膜とも、強く密着できる。

【0080】

一方、この炭素系複合構造体は、炭素系薄膜が良好な導電性を有し（導電率は例えば約 10^{-2} S/cm ）、この上にフラーレン重合体膜が積層される場合は、このフラーレン重合体膜は炭素系薄膜の価電子帯よりさらに 2.0 eV 程度低いエネルギー価電子帯のエッジを有し、ドナーアクセプターとして機能するので、光誘起により電荷移動が可能であり、太陽電池として好適な用途を有するほか、基質に対して導電性が明瞭に変化するので、ガスや圧力に対する耐久性の優れたセンサーデバイスとして、重要な用途が開ける。

【0081】

このような優れた効果を有する炭素系複合構造体は、前記製造方法によって製造することができる。

【0082】

即ち、この製造方法は、基体上に、炭素系薄膜を形成する工程と、上述したようにフラーレン重合体膜を形成する工程とを行うものであって、工程数の少ない実施の容易な方法であり、前記炭素系複合構造体を効率よく製造することが可能である。

【0083】

この炭素系複合構造体は、図24（A）に示すように、石英ガラス等の基板1の上に、炭素系薄膜22と、フラーレン重合体膜4とが積層された構造が好ましい。このような構造とすると、フラーレン重合体膜4中で発生したキャリアや基板1（実際には電極から注入される）キャリアが炭素系薄膜22へ移動し易くな

り、電荷移動性が向上する。

【0084】

また、特に太陽電池の用途に用いるときは、図24（B）に示す如く、基板1上に炭素系薄膜2と接する金属などの対向電極24を設け、且つフラーレン重合体膜4上にITO（インジウム酸化物にスズをドーピングしたもの）などの光透過性電極2を設けることが好ましい。このような構造とすると、光誘起による電荷移動が可能となり、太陽電池や発光ダイオードなどに好適な用途が開ける。

【0085】

また、特にガスや圧力のセンサーの用途に供するときは、図24（C）に示すように、炭素系薄膜2の上に一对の電極25a、25b（櫛形電極など）を取付け、さらにこれら電極25a、25bの間にフラーレン重合体膜4を形成することが好ましい（なお、フラーレン重合体膜4上に電極25a、25bを設けてもよい）。このフラーレン重合体膜4は基質を吸着すると、室温でも導電性が高くなり、従って電気抵抗の測定により基質温度のセンサーとして用いることができる。

【0086】

なお、光透過性電極2や電極25a、25bの材料としては、一般的に前記したITO（インジウム酸化物にスズをドーピングしたもの）が好ましいが、これ以外にも、金、銀、白金、ニッケルなどの薄膜も使用できる。

【0087】

また、対向電極24の材料としては、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなどの金属の1種又はその合金、あるいはITOなどがある。

【0088】

これらの電極は、蒸着、スパッタリング、電子銃、電解メッキなどの手法により、形成することができる。なお、光透過性電極にITO以外の材料を用いるときは、層厚をより薄くして、光透過性を確保することが重要である。

【0089】

本発明者の検討によると、炭素系薄膜2と接する基板1の表面は平滑度の高いものほど好ましく、具体的にはラフネス：平均表面粗さ（Ra）が1μm以下で

あることが好ましい。この条件を外れると、炭素系薄膜 2 は基板 1 との密着性が不十分になり、機械的強度が小さくなり易い。

【0090】

基板 1 としては、石英ガラスやシリコンなどからなる単体基板だけでなく、この単体基板上に金属等の導電性層を形成した複合基板も用いることができる。

【0091】

これら基板の表面を平滑にする手段としては、公知の機械的研磨加工、化学的表面加工、物理的表面加工などが挙げられる。

【0092】

上記の炭素系薄膜を形成するのに、炭素を含有する有機化合物の熱分解（熱 CVD 法）を適用する。或いは、無機物でも、気化できるものであれば、気化させて薄膜状に炭素系薄膜として堆積可能であり、本発明に使用できる。

【0093】

この方法は、電気炉、高周波炉、あるいはその他の加熱装置を用いて有機化合物を気相で加熱分解するものであり、基板を収納した加熱装置内にガス状有機化合物をキャリアガスに随伴させて導入し、基板を通常 600～2000℃、好ましくは 700～1200℃に加熱する。このようにすると、有機化合物は熱分解して、基板上に殆ど炭素からなる炭素系薄膜を形成することができる。

【0094】

前記有機化合物の主な例を挙げると、トルエン、アニリンなどの芳香族炭化水素又はその誘導体、メタン、エタン、プロパンなどのアルカン類、アセチレン等のアルキン類、ヘキサン、オキサン等の脂肪族炭化水素、フラン、ジオキサン、チオフェン、ピリジンなどの複素環式化合物、それにフラーレン分子などの炭素化合物があり、これらは 2 種以上を混合して用いることもできる。ただし、これらの有機化合物を使用するにあたって特に取扱時の安全性が問題になる場合は、できるだけ毒性の低い有機化合物を選ぶに越したことはない。

【0095】

なお、前記キャリアガスとしては、窒素やアルゴンを始めとする不活性なガス、あるいはこの不活性なガスと水素ガスとの混合ガスが適当である。

【0096】

こうして形成される炭素系薄膜は、平滑な基板表面と同様、その表面が著しく細かい平滑面となり、銀白色の鏡面を呈する。言い換えれば、炭素系薄膜の密着性（さらには成膜性）は、基板の表面性に著しく左右される。

【0097】

それに、この炭素系薄膜は緻密で硬くて弾性を有する膜であり、ビッカース硬度は500以上で、そのヤング率の特性から、スピーカー等の振動板にさえ使用できるほどである。

【0098】

さらに、この炭素系薄膜は、金属的挙動を示すグラファイトと、半導体的導電性を示すアモルファスカーボンとの、言わば中間的な特性を有しており、導電性の温度依存性はきわめて小さい。しかも、膜のバンドギャップが小さいことと、膜がグラファイト様の小片を含むことから、その導電性は良好である（炭素系薄膜の導電率は 10^{-2} S/cm 程度）。これに比べ、他の有機膜は単なる抵抗体としてのIV特性しか得られない。

【0099】

次に、前記炭素系薄膜に接して形成されるフラーレン重合体膜は、膜の強度や耐久性等に優れていると共に、フラーレン蒸着膜の導電率は約 10^{-13} S/cm （価電子帯のレベルは炭素系薄膜より 2.0 eV 程度低い。）であるのに比べて、フラーレン重合体膜の導電率は約 $10^{-11} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$ （価電子帯のレベルはフラーレンより 0.7 eV 程度高い。）である。但し、蒸着膜の場合には、大気中での評価中、約1日で特性は完全に失なわれ易いが、重合体化すれば、1ヶ月後でも特性はほとんど変化しない。

【0100】

本発明の機能素子はまた、光触媒として、フラーレン重合体（薄）膜を有していてよい。

【0101】

この光触媒の製造方法は、前記フラーレン蒸着膜を形成してこれを前記フラーレン重合体膜に重合体化し、次にこのフラーレン重合体膜の表面に金属微粒子を

スパッタ、蒸着又は塗布により担持させることを特徴とするものである。

【0102】

この光触媒を用いたガス分解装置は、光源と、被分解ガスに接触するフラーレン重合体膜とを有するものである。

【0103】

ガスの分解に際しては、被分解ガスを光照射の下にフラーレン重合体膜に接触させて分解する。

【0104】

図27に示すように、フラーレンは光照射により電子励起されると、基底状態から励起一重項状態に励起されたのち、容易に電子励起三重項状態へ項間交差するということである。フラーレンの低エネルギーの電子励起状態は一重項 ($\pi - \pi^*$) 状態とみなす事が出来るが、一般に平面 π 共役系の分子では、 σ と π の分子軌道の直交性から一重項 ($\pi - \pi^*$) 状態と三重項 ($\pi - \pi^*$) 状態との項間交差は禁制であるのに対し、フラーレン分子はその分子の曲率から本来 σ と π の軌道の直交性が崩れている。言い換えれば、 σ と π の軌道がミキシングしており、このことが、スピン軌道相互作用による異なるスピン多重度間の項間交差に寄与するのである。とりわけ、フラーレン分子の中でもC60は項間交差の確率の高いことで知られている。

【0105】

フラーレンに酸素が接触すると、それに向かって励起三重項状態のフラーレンからエネルギーが移行し、このエネルギーを受取った酸素は基底三重項の状態を経たのち励起一重項状態に移る。この不安定な状態の酸素が、いわゆる活性酸素と呼ばれるものである。

【0106】

フラーレン重合体を用いた光触媒は、フラーレン重合体膜を有するので、その表面を空気中の有害成分などを含む被処理ガスに接触させると、膜の表面において上記した光照射による触媒作用が生じ、前記活性酸素によって被処理ガス中の有害成分を分解することができる。それに対して、前記蒸着膜では、その分子間隙に拡散侵入した酸素分子が活性化され、膜の内部で酸化現象（有害成分の分解

）が生じるため、生成ガス成分により蒸着膜の触媒活性が低下し、またその耐久性が劣化するという問題がある。

【 0 1 0 7 】

光触媒としてフラーレン重合体膜の表面に、白金やパラジウムなどの金属微粒子を担持させたものが好ましい。このようにすると、金属微粒子を担持させない場合に比べ、より高い触媒効果を奏することができる。

【 0 1 0 8 】

このような金属微粒子をフラーレン重合体膜上に担持させる手法としては、スパッタ、蒸着、塗布などの方法を挙げることができる。

【 0 1 0 9 】

なお、この光触媒は一般に基体上に積層されて用いられ、その基体としてはたとえば板状、メッシュ状など特に構造や形状に限定されない。

【 0 1 1 0 】

この光触媒を用いたガス分解装置は、少なくとも光源と、フラーレン重合体膜とを備えたものであり、光照射の下に被処理ガスをフラーレン重合体膜に接触させることによって、有害成分などを含む被処理ガスを分解処理することができる。

【 0 1 1 1 】

この光触媒は、図 2 8 (A) に示すように基板等の基体 1 上にフラーレン重合体膜 4 が積層された構造が好ましい。このフラーレン重合体は、前述したようにして成膜することができる。

【 0 1 1 2 】

好ましい光触媒としては、図 2 8 (B) に示すように前記フラーレン重合体膜 4 上に白金やパラジウムなどの金属微粒子 2 3 が担持されたものが好ましい。このような構造とすると、金属微粒子 2 3 はフラーレン重合体膜 4 上で、活性点及び局部反応電池として機能するので、フラーレン重合体膜単独の場合に比べ、より高い触媒効果を奏することができる。

【 0 1 1 3 】

前記金属微粒子としては、とくに限定されるものではなく、前記白金やパラジ

ウムの他に、金やアルカリ金属などを挙げるができる。しかし、好ましいのは適度の活性を有する金属微粒子であって（活性が高過ぎても低過ぎても好ましくない）この点からすると、前記した白金とパラジウムが特に望ましい。

【0114】

前記金属微粒子をフラーレン重合体膜上に担持させるには、スパッタ、蒸着又は塗布などの手法により行うのがよい。

【0115】

金属微粒子のフラーレン重合体膜表面における分布状態については、特に限定されるものではないが、個々の微粒子が離れているよりは、一般にそれらが膜状に集合した分布状態が望ましい。金属微粒子の面積比率としては、粒径 0.5 nm $\sim 100 \mu\text{m}$ の金属微粒子が、フラーレン重合体膜上に 1000000 個/ m^2 以下の比率で分布しているのが好ましい。

【0116】

この光触媒を被分解ガスの処理に用いるときは、フラーレン重合体膜を被処理ガスに接触させるとともに、この膜に光を照射することが必要である。したがって、ガス分解装置としては、基本的に、被処理ガスの供給部及び排気部を備えた反応部と、この反応部に設けたフラーレン重合体膜と、この膜に光を照射する光源とが必要である。

【0117】

以下、本発明を具体的な実施の形態に基づいてさらに詳細に説明する。ただし、本発明は以下の例に限定されるものではない。

【0118】

例 1 (C_{60} 蒸着膜のプラズマ重合)

この例では、 C_{60} の重合に、成膜済みのフラーレン C_{60} の蒸着膜を Ar プラズマ中で処理して C_{60} ポリマー化した。

【0119】

<フラーレン重合体膜の成膜>

まず、原料としてのフラーレン C_{60} 分子は市販のものをを用いた。この C_{60} は、次のようにして作成可能である。公知の装置において、直径 10 mm 、長さ 35

cmのグラファイトロッドを正極とし、ヘリウム100 Torr、の雰囲気下に150アンペアの直流電流によるアーク放電を行い、グラファイトロッドがほとんど気化してフラーレンを含むススが得られた後、2つの電極の極性を逆にして、本来の負極上に堆積したカーボンナノチューブ等の堆積物をさらに気化させ、煤（ス）とした。

【0120】

水冷反応容器内に堆積したススを回収し、トルエンで抽出して粗製のフラーレンを得た。この粗製フラーレンをヘキサンで洗浄乾燥したのち、真空昇華により精製した。このようにして得られたフラーレン分子を飛行時間型質量分析（TOF-MS）にかけたところ、 C_{60} と C_{70} が約9：1の割合で含まれていた。

【0121】

次に、図2又は図4に示した装置を用い、膜厚計で蒸着膜厚を測定しながら、 4×10^{-6} Torrでシリコン基板上に、上記の C_{60} の粉末を昇華して蒸着することにより、膜厚20 Åに制御された C_{60} 薄膜を形成した。この場合、モリブデンボートに載せられた C_{60} 粉末は、ガス抜きのために約600℃までゆっくりと加熱し、それ以上の温度で蒸着した。

【0122】

その後13.56 MHzで起動させた平行平板のRF反応機中において、蒸着膜を0.1 TorrのArプラズマに曝した。 C_{60} 薄膜は50℃に保たれ、各々30 Wでは4時間、50 Wでは30分それぞれプラズマ処理され、 C_{60} 重合体膜を得た。

【0123】

<ラマン分光>

C_{60} 分子はラマンスペクトルに10の活性モードがある。最も強いラインは、図12に示すように 1469 cm^{-1} に見られる。Ag(2)の5員環のねじれモード（C-C単結合伸縮）は、重合状態を調べるのに最も敏感である。重合によって、図12に示すようにこのモードが低波数側へシフトするのが観察され、いくつかのラマンのラインが分子の対称性の消失によって活性化されると共に、 C_{60} がその構造を保持したまま重合化されることが分かる。このシフトは、重合の

定性的および定量的な測定に用いられる。 10 cm^{-1} の下方シフトは、 C_{60} の二量体や三量体によるものと理論的に予測された。本例における C_{60} 薄膜のラマンスペクトルを示す図12のデータによれば、 $\text{Ag}(2)$ の5員環のねじれモードは C_{60} と比較してそれぞれ4から 5 cm^{-1} シフトする。

【0124】

<XPS>

図13に、標準化したXPSの $\text{C } 1\text{ s}$ のスペクトルを示す。蒸着した C_{60} 薄膜とプラズマ処理された薄膜の $\text{C } 1\text{ s}$ の結合エネルギーは、 284.9 、 284.8 (30 W)、 284.7 eV (50 W)であった。プラズマ処理された薄膜の $\text{C } 1\text{ s}$ の半値全幅は、蒸着した薄膜の半値全幅 0.8 eV と比較して 0.2 eV から 1.0 eV 増加した。さらに、 $\text{C } 1\text{ s}$ ピークの形は高結合エネルギー側へと非対称化した。 C_{60} ポリマーにおける四員環毎の $\text{C } 1\text{ s}$ 結合エネルギーの計算した化学シフト $+0.3\text{ eV}$ は、遊離の C_{60} 分子と比べてスペクトルにおける違いを部分的にしか説明できない。一方、 $13\text{ at}\%$ (30 W)及び $15\text{ at}\%$ (50 W)の酸素がXPSによって見られた。 $\text{O } 1\text{ s}$ ピークに観察されたかなりの広い範囲にわたる半値全幅 (2.7 および 2.5 eV)は、異なる分子または原子の酸素種が付加されていることを示している。

【0125】

図14は、プラズマ処理された薄膜の $\text{C } 1\text{ s}$ のピーク分析を示す。ピークは 284.8 (284.7)、 286.2 (286.1)、 288.7 (288.6) eV に形成されている。サブピークは構造変化により付加された $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ と関係している。

【0126】

図15は、 $\text{C } 1\text{ s}$ のシェイクアップサテライト (電子の励起) をカバーする拡張された領域を示している。 C_{60} に対して高分解能光電子スペクトルで、メインピーク (約 285 eV) から 1.8 、 2.9 、 3.7 、 4.8 、 5.9 eV ずれた位置に5つのバンドが分離された。これらのピークのうち3つは蒸着した C_{60} 薄膜に帰着されるが、 2.9 eV と 4.8 eV のピークは表わしていない。プラズマ処理された薄膜でシェイクアップサテライトが見られたことはやや問題が

残るが、その理由は、それらのピークは酸化された炭素種からの放出によって付加されたものであるからである。

【0127】

図16は、蒸着された C_{60} 薄膜とプラズマ処理された薄膜の価電子結合XPSスペクトルを示している。ピークはプラズマ処理されて広くなり（スペクトルがよりフラットとなり）、強度変化は低減した。炭素の状態に加えて、O 2sのピークが27eV付近に現れる。

【0128】

<TOF-MS>

図17及び図18に、30W、50Wでそれぞれプラズマ処理された膜のTOF-MSスペクトルを示す。スペクトルには1440付近の質量範囲にピークが発生するが、これはフラーレンポリマーによるものである。また、 C_{60} の構造が保持されている。

【0129】

以上のラマン、XPS、TOF-MSの結果によって、プラズマ処理された蒸着 C_{60} 薄膜は、 C_{60} の重合体となっていることが確かめられた。上記の手法は、プラズマによって C_{60} 重合する新たな道を開くものである。

【0130】

例2（ヘテロ接合構造体の作製とその物性）

次に、図19（A）に示したようにITO電極上にポリチオフェン膜と C_{60} 重合体膜とを形成した前記積層体に対し、さらに対向電極としてアルミニウム電極を次のようにして形成した。まず、蒸着機をターボポンプにより 10^{-8} Torrまで真空に引き、その後、高純度水素ガスをバックファイルした。 10^{-5} Torrの水素雰囲気下にアルミニウムを上記積層体の C_{60} 重合体膜上に成膜し、ヘテロ接合構造体を得た。

【0131】

光電子放出法によるフラーレン重合体膜の光電子放出特性を蒸着膜のものと比較して図21に示し、またこのヘテロ接合構造体のVI特性を図22に示す。また、500WのXeランプを用いてフォトセルとしての特性を有するかどうかの

確認を行った。その結果、ITO側から光照射を行った場合に、図示のとおり、フォトセルとしての顕著な機能が確認された。

【0132】

例3（他のヘテロ接合構造体の作製とその物性）

例2において製作したITO電極、ポリチオフェン膜、C60重合体膜及びアルミニウム電極（対向電極）からなるヘテロ接合構造体において、ポリチオフェン膜とC60重合体膜との間にフタロシアニン膜（活性層）を介在させ、対向電極として金を用いたヘテロ接合構造体を例2に準じて製作した。

【0133】

そのVI特性を図23に示すが、良好なフォトセル特性を示すことが分かる。

【0134】

例4（太陽電池の作製とその物性）

図24に示した構造を作製するため、まず炭素系薄膜を形成するのに、図25に示すような成膜装置を組立てた。この成膜装置は、簡易型の有機溶剤ガスバブラ50と、これにキャリアガスを供給するガスボンベ51と、有機溶剤ガスを熱分解する簡易型の電気炉52とから構成され、ガスボンベ51と有機溶剤ガスバブラ50との間の流路、及びガスボンベ51と電気炉52との間の流路には、流量調節用のニードルバルブ53が取付けられてある。

【0135】

電気炉52は炉心の直径が30mmで、電熱器52aの中に石英管52bが挿入され、この石英管52bの内部には、外部の電熱器温度コントローラ52cと接続する熱電対52dと、この直上に位置する石英（ガラス製）基板52e（上述の基板1に相当）とがセットされ、石英基板50eの成膜温度が正確にモニターできるようにしてある。なお、石英基板50eの温度制御には、PID制御のリレー回路を連動させるようにした。このように構成された成膜装置は、1℃以内の温度誤差内で炭素系薄膜の成膜が可能である。

【0136】

まず、電気炉52の温度を800℃に設定し、石英基板52eを石英管52bに挿入したのち、この石英管52b内にガスボンベ51からアルゴンガスを導入

して、同管内をアルゴンガスで満たした。このアルゴンガスの純度は99.99%である。

【0137】

石英管52b内部が完全にアルゴンガスの雰囲気となり、温度が800℃となった時点で、有機溶剤ガスバブラー50を通して、石英管52b内部に向かってトルエンガスの流入を開始した。なお、有機溶剤ガスバブラー50に導入するアルゴンガスの流速は、50ml/分に保った。

【0138】

トルエンのバブリングを30分行ってから、再度アルゴンガスだけを石英管52b内へ流入させ、電気炉52を徐冷し、4時間後にほぼ室温に冷却されたことを確認したのち、石英基板52eを石英管52bから取り出した。この石英基板52eの表面には鏡面を呈する炭素薄膜が形成されていた。

【0139】

次いで、この炭素薄膜上に、例1で述べたと同様にC₆₀重合体膜を成膜した。こうして作製された炭素薄膜とフラーレン重合体膜の接合構造は、光照射等により発生したキャリアの分離に有用な構造であり、たとえばガラス基板-IITO電極-炭素薄膜-フラーレン系薄膜-アルミニウム電極のような複合構造体とすると、とくに太陽電池向けに好適である。図26にはこの構造体の光照射時のV-I特性を示すが、適度な性能を有していることが分る。

【0140】

ただ、この場合に問題となるのは、ITOなど光透過性電極上に炭素薄膜を形成する際に、光透過性電極の導電性が損なわれることである。

【0141】

こうした問題を避けるためには、ガラス基板-薄い金電極-炭素薄膜-フラーレン重合体膜-アルミニウム電極のような複合構造体とするのが好ましい。このような複合構造体が太陽電池セルとして機能することは、光照射前後のI-V特性から分かるが、この種の用途に最適な複合構造体とするためには、炭素薄膜のバンドギャップ、フラーレン系薄膜の厚み、電極材料のフェルミ表面準位など、種々のファクターの吟味が必要である。

【0142】

例5（ガスセンサーの作製とその性能）

例4と同様にして製作した基板-炭素薄膜-フラーレン重合体膜からなる複合構造体の上に、さらに金の櫛形電極を形成し、ガスセンサーとしての機能をチェックした。

【0143】

その結果、水、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、アンモニア、ギ酸等に対して、導電性が明瞭に変化（例えば増大）することが観測できた。これらの現象は表面平滑性炭素薄膜に直接櫛形電極を設置した場合でも同じように観測され、炭素薄膜のない電極だけを設置したものをレファレンスとした場合、明瞭な差異が認められた。

【0144】

例6（光触媒の作製とその性能）

図28(A)に示した構造において、上述した方法で、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にフラーレン重合体膜を成膜した積層体につき、触媒としての機能を、図29に示すような評価装置を使用して評価した。この評価装置は、長さ30cmのアルミ製の筒体60内に電源と接続した40Wの紫外線ランプ61が取り付けられ、その一端は筒体60の出口に設けたテフロン製キャップ62に連結し、筒体60の入口は、試料ガスのポンプ63とフィルタ（水分除去用）64を介して管65で連結され、この筒体60の内壁に前記積層体66が接着剤で貼着されている。

【0145】

この評価装置の筒体60内に、500ppmのホルムアルデヒドを含む乾燥空気を、フィルタ64を通さずにポンプ63から送り込むとともに、紫外線ランプ61を点灯した。なお、上記乾燥空気の流量は、筒体60の入口から出口に向かって約1秒の通過時間とした。

【0146】

紫外線ランプ61を点灯したのち、出口ガスに含まれるホルムアルデヒドの濃度をガスクロマトグラフィで測定した。その結果、ガス中のホルムアルデヒドの

濃度は280ppmに減少した。

【0147】

例7（他の光触媒の作製とその性能）

例6と同様にしてフラーレン重合体膜をポリエチレンテレフタレートフィルム上に製膜し、次にこのフラーレン重合体膜の表面に電子銃を用いて少量の白金微粒子を蒸着した。なお、この蒸着は10～9 Torrの真空下で行った。

【0148】

次に、こうして得られたポリエチレンテレフタレートフィルムとフラーレン重合体膜（表面に白金微粒子が担持されている）との積層体につき、触媒としての機能を次のような測定装置を用いて評価した。この測定装置は、図29に示すような評価装置からポンプ63とフィルタ64の設置を省き、替わりに、500ppmのホルムアルデヒドを含む乾燥空気を充填したガスボンベを用いるもので、例6と同様に前記積層体がこの評価装置の筒体内壁に貼着されている。

【0149】

この評価装置の筒体内にガスボンベからホルムアルデヒド500ppmを含む乾燥ガスを送り込むとともに紫外線ランプを点灯した。なお、乾燥ガスの流量は、筒体入口から出口に向かって約1秒の通過時間とした。

【0150】

紫外線ランプを照射したのち、出口ガスに含まれるホルムアルデヒドの濃度をガスクロマトグラフィにより測定した。その結果、出口ガス中のホルムアルデヒドの濃度は140ppmに減少した。

【0151】

【発明の作用効果】

本発明は、上述した如く、フラーレン分子の蒸着膜をまず成膜した後に、これを電磁波の照射によって重合体化しているので、膜厚計によって蒸着膜厚を測定し、この測定情報に基づいて蒸着条件（蒸着温度等）をコントロールすることによって、常に所望の蒸着膜を形成でき、従って電磁波照射によるフラーレン重合体膜の膜厚も結果的に容易かつ正確にコントロールして常に所望の膜厚を得ることができる。

【 0 1 5 2 】

しかも、フラーレン蒸着膜は、電磁波照射によって、フラーレン分子の構造を保持したまま重合するため、フラーレン分子骨格を保持したきれいな構造のフラーレン重合体膜を形成でき、しかも下地に有機膜などが存在していても、その上に成膜される蒸着膜は下地にダメージを与えることはなく、また蒸着膜の存在によって電磁波照射からも上記の下地を保護することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に基づくフラーレン重合体膜の成膜プロセスを示す概略断面図である。

【図 2】

同、フラーレン蒸着装置の概略断面図である。

【図 3】

同、フラーレン蒸着膜の重合体化用のプラズマ重合装置の概略断面図である。

【図 4】

同、フラーレン蒸着・プラズマ重合装置の概略断面図である。

【図 5】

(A) は C_{60} の分子構造を示す模式図、(B) は C_{70} の分子構造を示す模式図である。

【図 6】

フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{60} 分子の 2 量体構造 (A)、 C_{60} 分子の他の 2 量体構造 (B) を示す図である。

【図 7】

同、フラーレン重合体の生成過程で生じるものと考えられる C_{118} 分子の構造を示す図である。

【図 8】

同、フラーレン重合体の過程で生じるものと考えられる C_{70} 分子の 2 量体構造 (A)、 C_{70} 分子の他の 2 量体構造 (B) を示す図である。

【図 9】

同、 C_{60} 重合体の構造の一例を示す図である。

【図 1 0】

C₆₀蒸着膜の構造の一例を示す図である。

【図 1 1】

C₆₀重合体膜の構造の一例を示す図である。

【図 1 2】

本発明に基づくフラーレン重合体膜のラマンスペクトル図である。

【図 1 3】

同、フラーレン重合体膜のXPSのC 1 s スペクトル図である。

【図 1 4】

同、フラーレン重合体膜のXPSのC 1 s スペクトルのピーク分析図である。

【図 1 5】

同、フラーレン重合体膜のXPSのシェイクアップサテライト領域を示すスペクトル図である。

【図 1 6】

同、フラーレン重合体膜の価電子結合XPSスペクトル図である。

【図 1 7】

同、プラズマ処理で得られたフラーレン重合体膜のTOF-MSスペクトル図である。

【図 1 8】

同、プラズマ処理で得られたフラーレン重合体膜のTOF-MSスペクトル図である。

【図 1 9】

本発明に基づくヘテロ接合構造体を例示するものであって、(A)は単純ヘテロ構造体、(B)はダブルヘテロ構造体の各概略断面図である。

【図 2 0】

同、他のヘテロ接合構造体を例示するものであって、(A)は単純ヘテロ構造体、(B)はダブルヘテロ構造体の概略断面図である。

【図 2 1】

同、フラーレン重合体膜の光電子放出測定結果を示す図である。

【図 2 2】

同、ヘテロ接合構造体の V I 特性等を示す図である。

【図 2 3】

同、他のヘテロ接合構造体の V I 特性等を示す図である。

【図 2 4】

本発明に基づく炭素系複合構造体の断面構造を例示するものであって、(A) は 3 層構造体、(B) は 5 層構造体、(C) は光透過性電極を取付けた 4 層構造体を示す。

【図 2 5】

同、炭素薄膜の製膜装置の概略構成図である。

【図 2 6】

同、炭素系複合構造体の光照射時の V I 特性図である。

【図 2 7】

同、フラーレンのエネルギーバンドを示す模式図である。

【図 2 8】

本発明に基づく光触媒の断面構造を例示するものであって、(A) はフラーレン重合体膜と基体からなる積層体、(B) はそのフラーレン重合体膜上に金属微粒子が担持された積層体を示す。

【図 2 9】

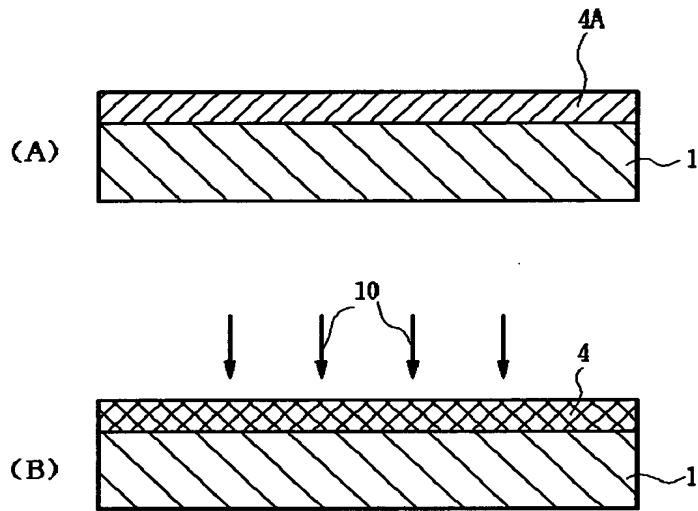
同、触媒能を評価するための評価装置の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

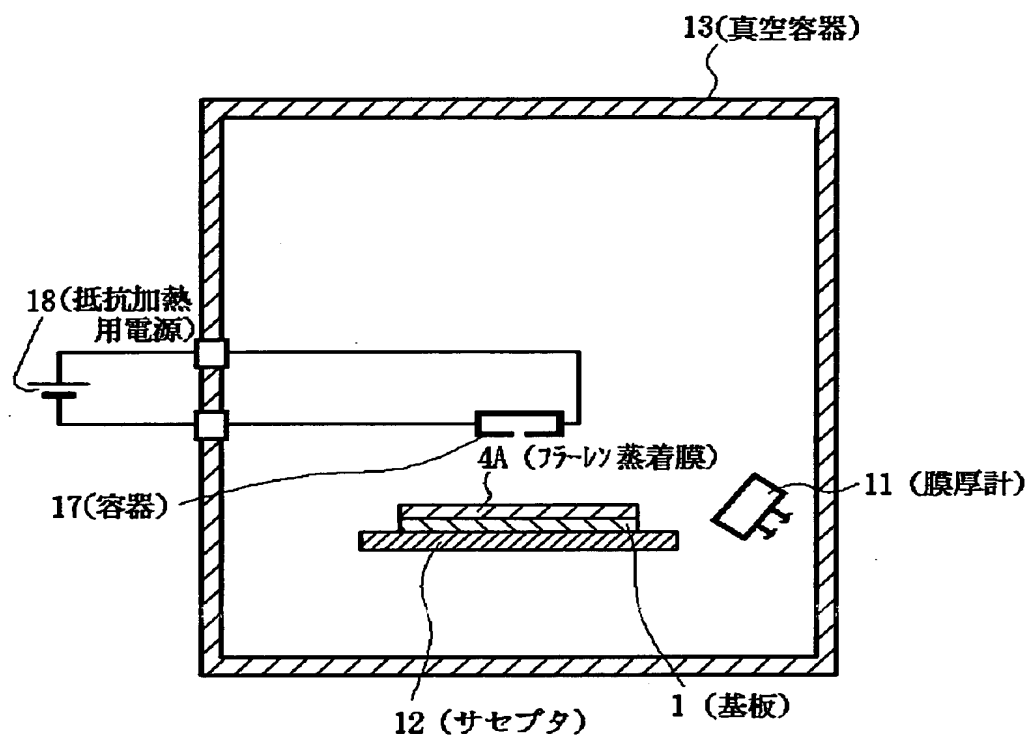
1 …基板、2 …透明電極、3 …導電性高分子膜、4 …フラーレン重合体膜、
4 A …フラーレン蒸着膜、1 0 …電磁波、1 1 …膜厚計、
1 4 a、1 4 b …電極、1 7 …蒸着用の容器、1 5 …高周波電源

【書類名】 図面

【図 1】

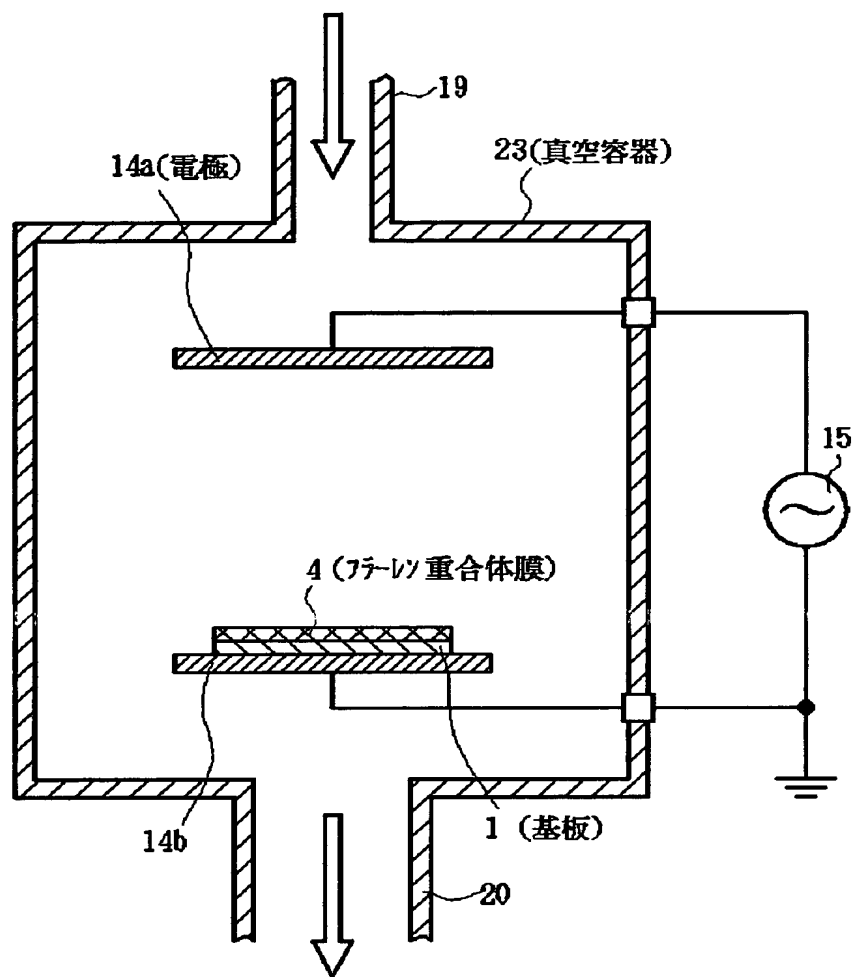


【図2】



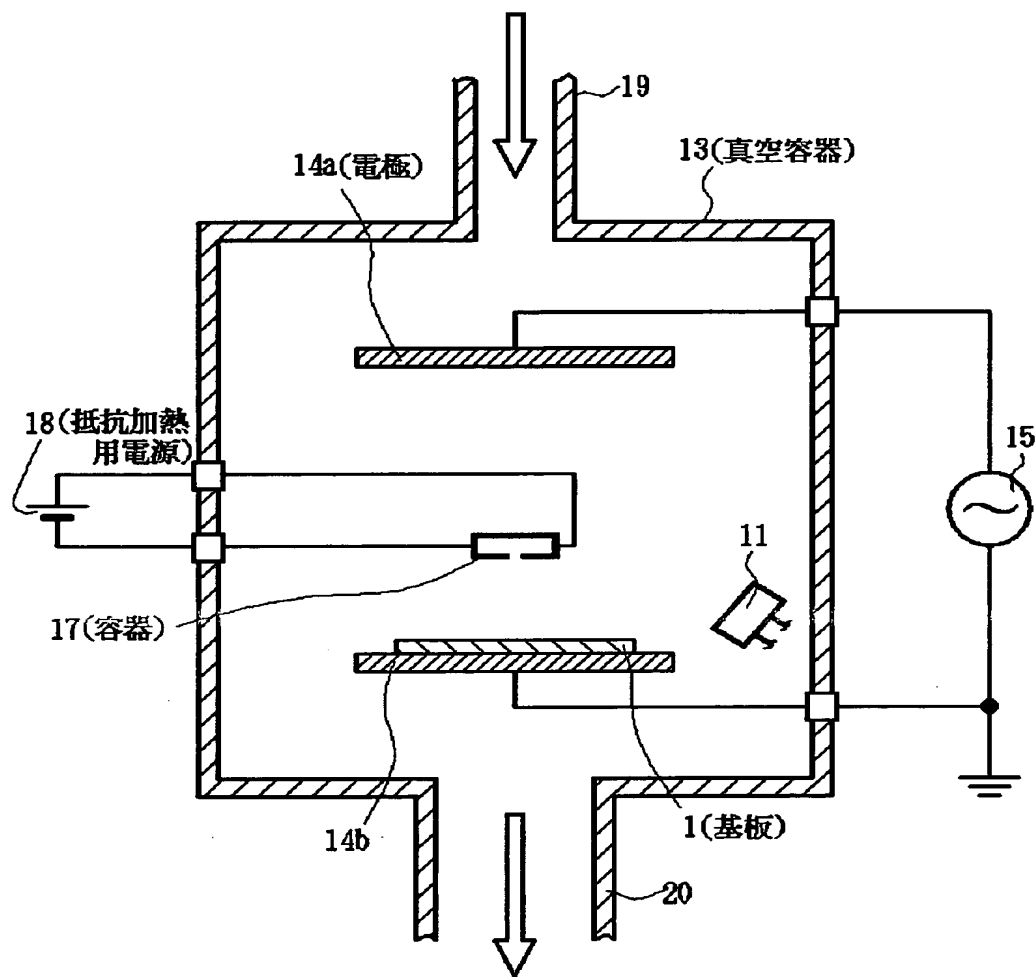
真空蒸着装置

【図 3】



高周波プラズマ重合装置

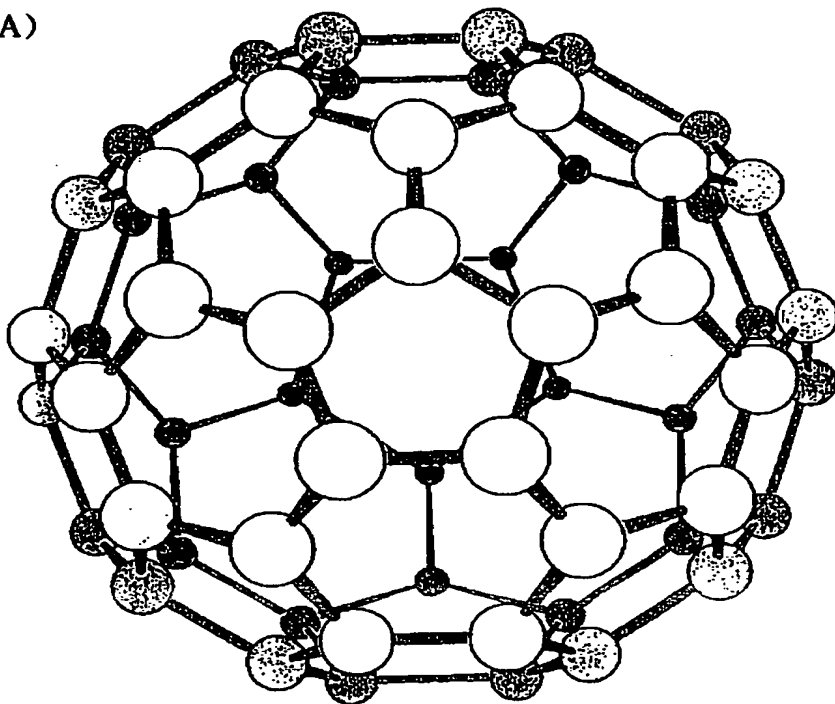
【図 4】



真空蒸着・高周波プラズマ重合装置

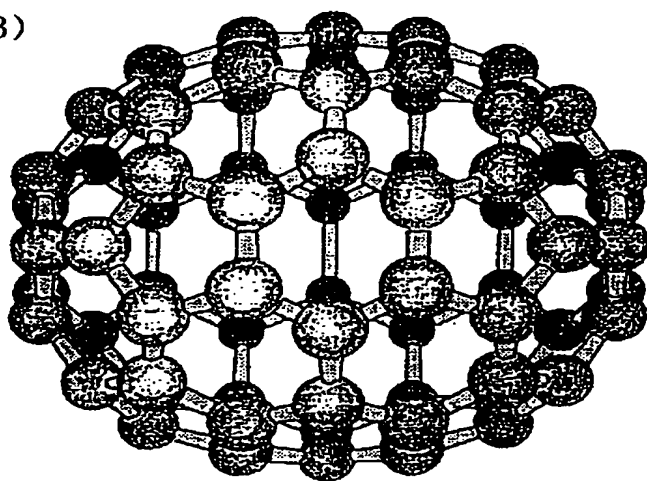
【図5】

(A)



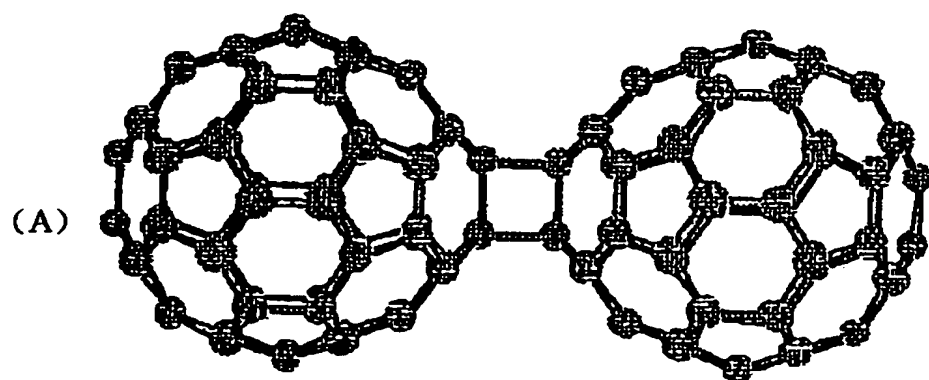
C₆₀の分子構造

(B)

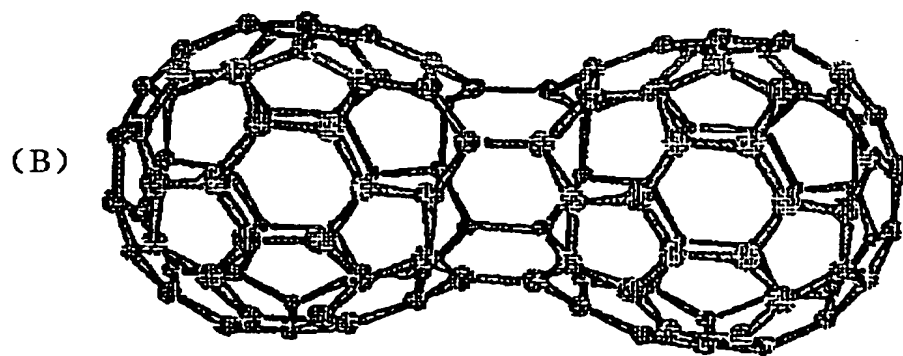


C₇₀の分子構造

【図 6】

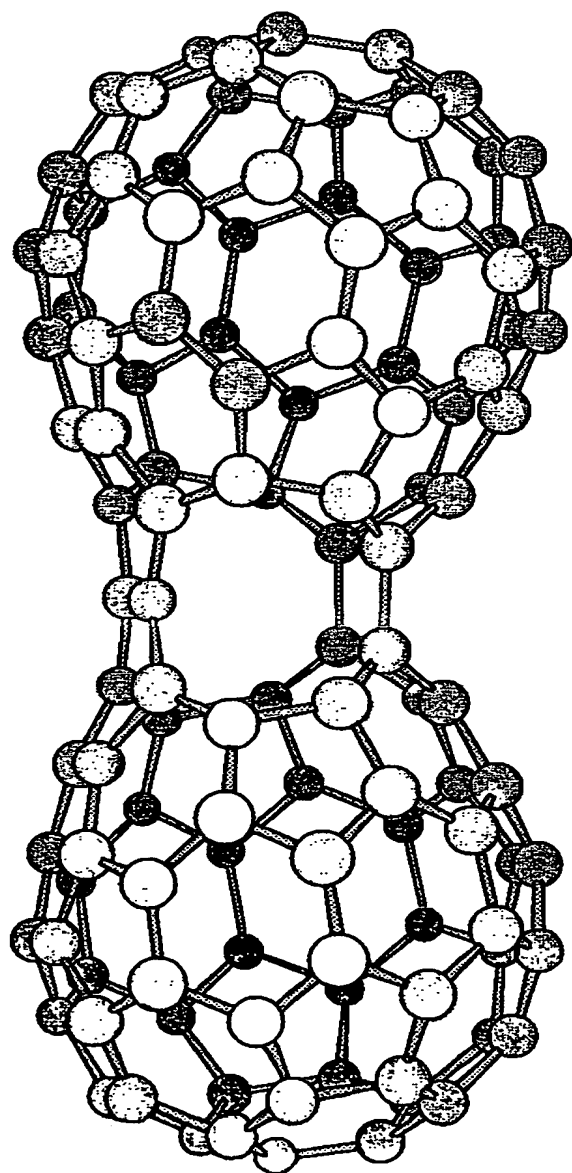


[2 + 2] 環状付加反応による 1, 2 - (C₈₀)₂



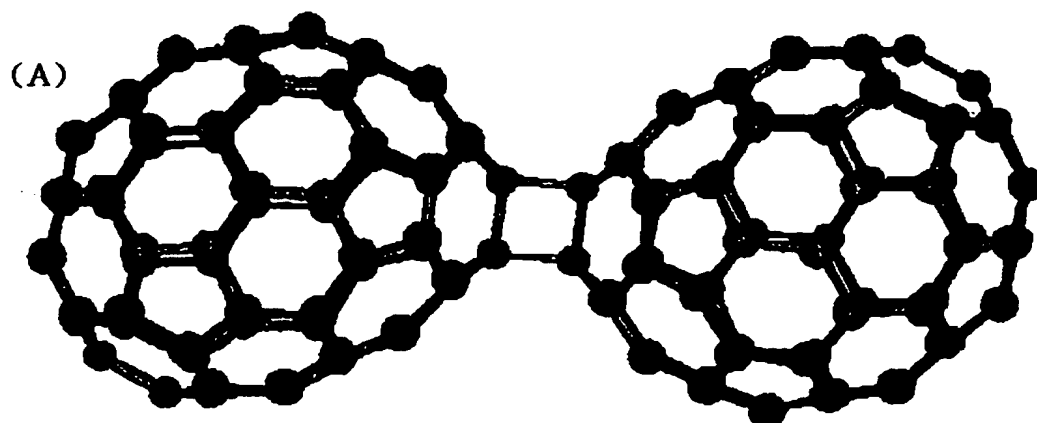
D_{2h}- 対称 C₁₁₈

【図7】

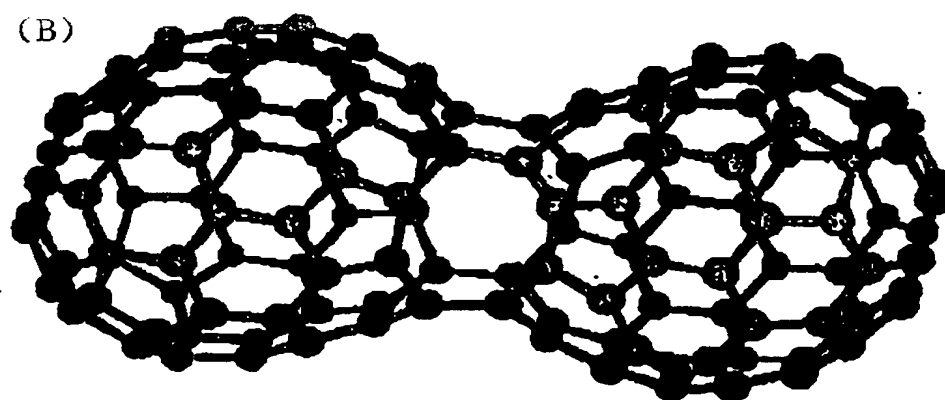


C₁₁₈

【図 8】

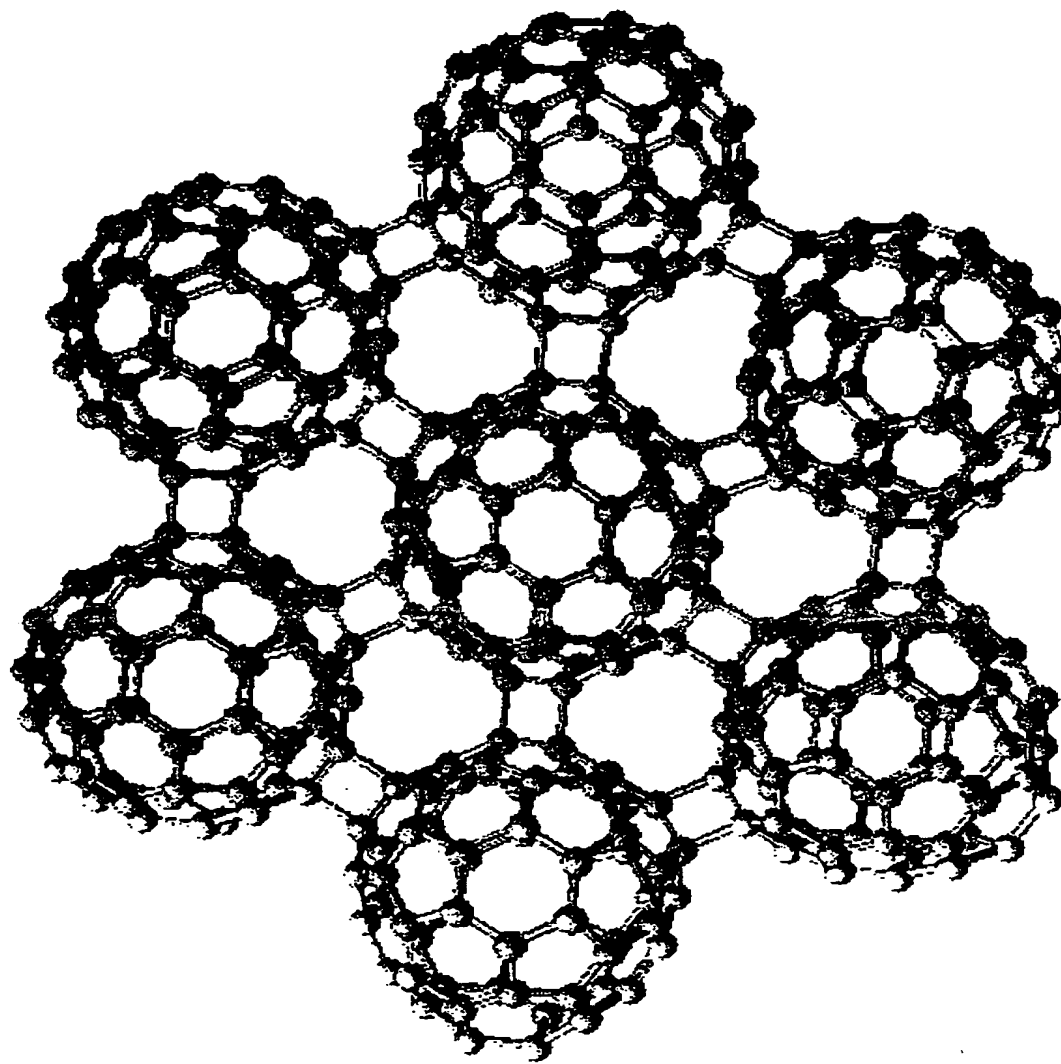


最も安定な、[2+2]環状付加反応によるC₇₀重合体初期構造

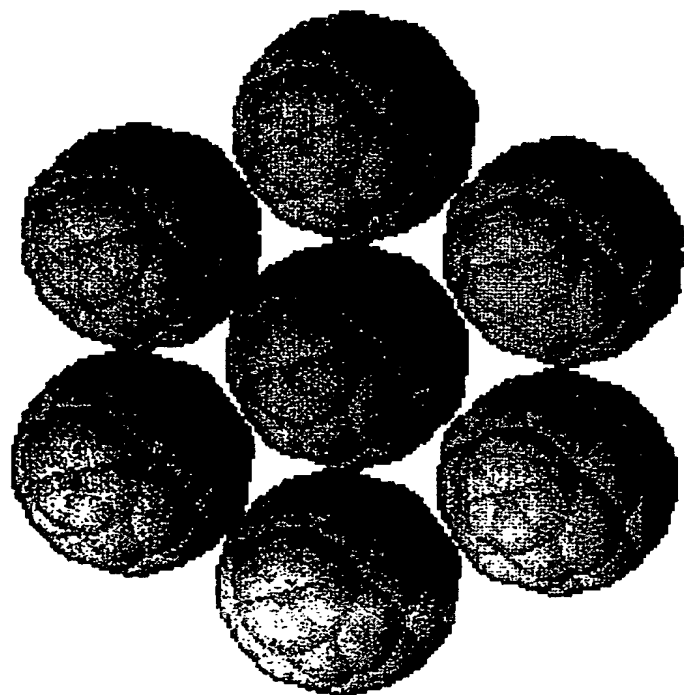


構造の緩和過程で生成するより安定なC₁₃₆の分子構造

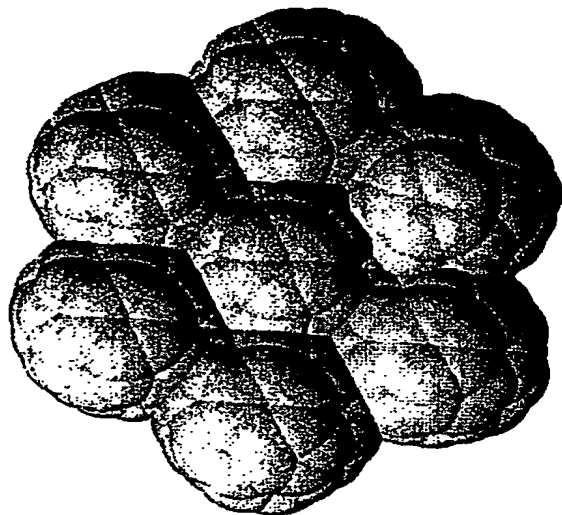
【図9】



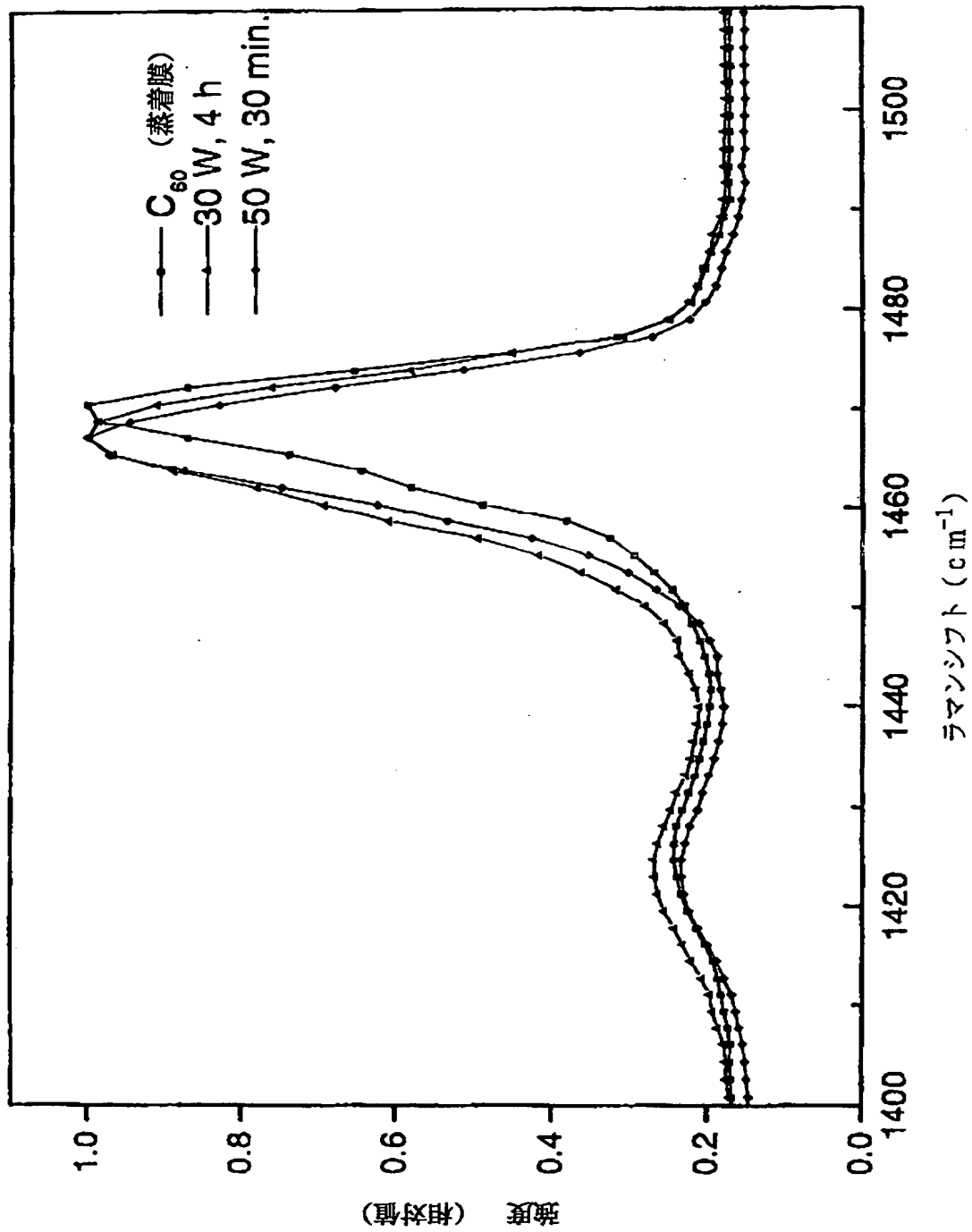
【図10】



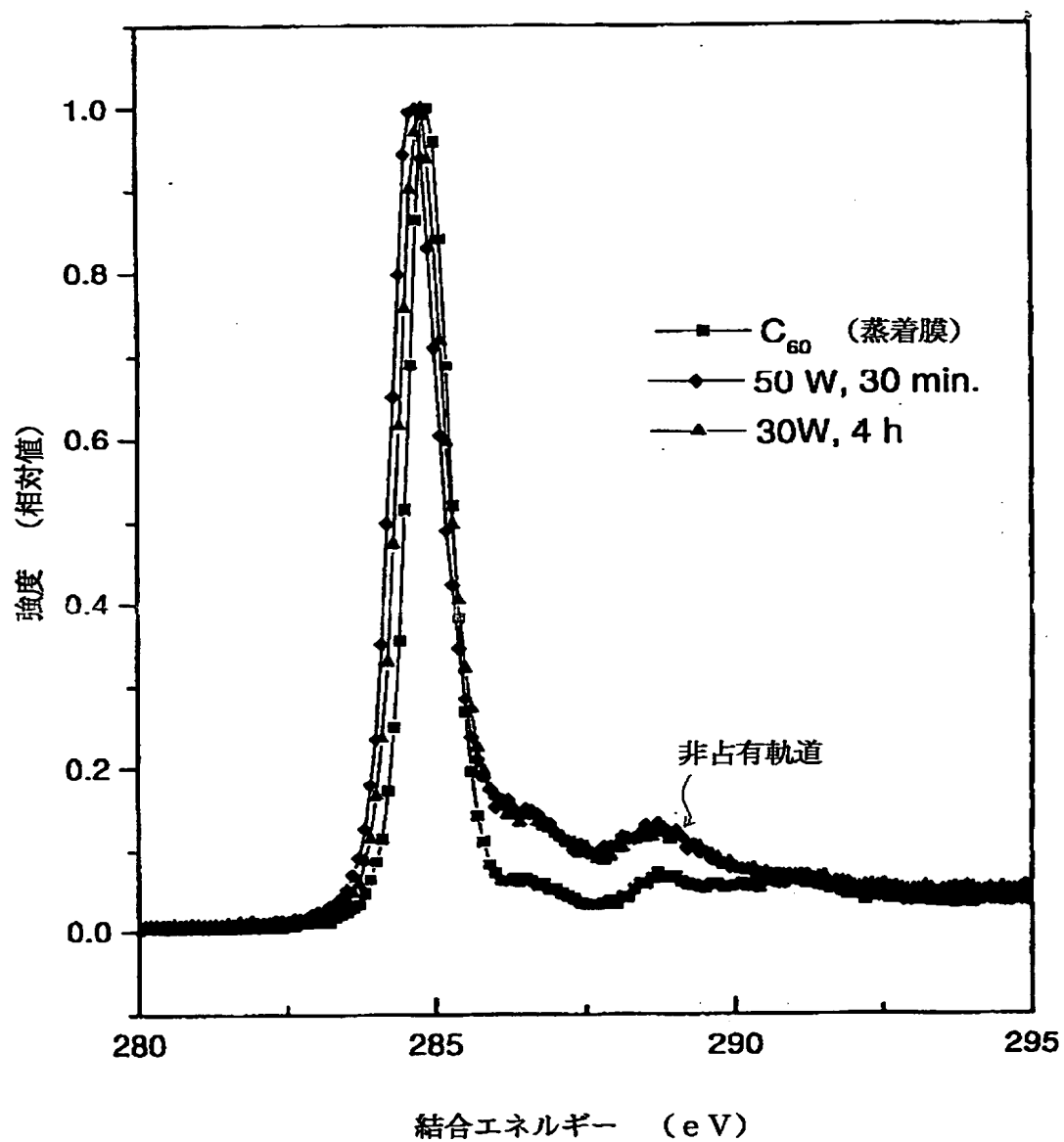
【図11】



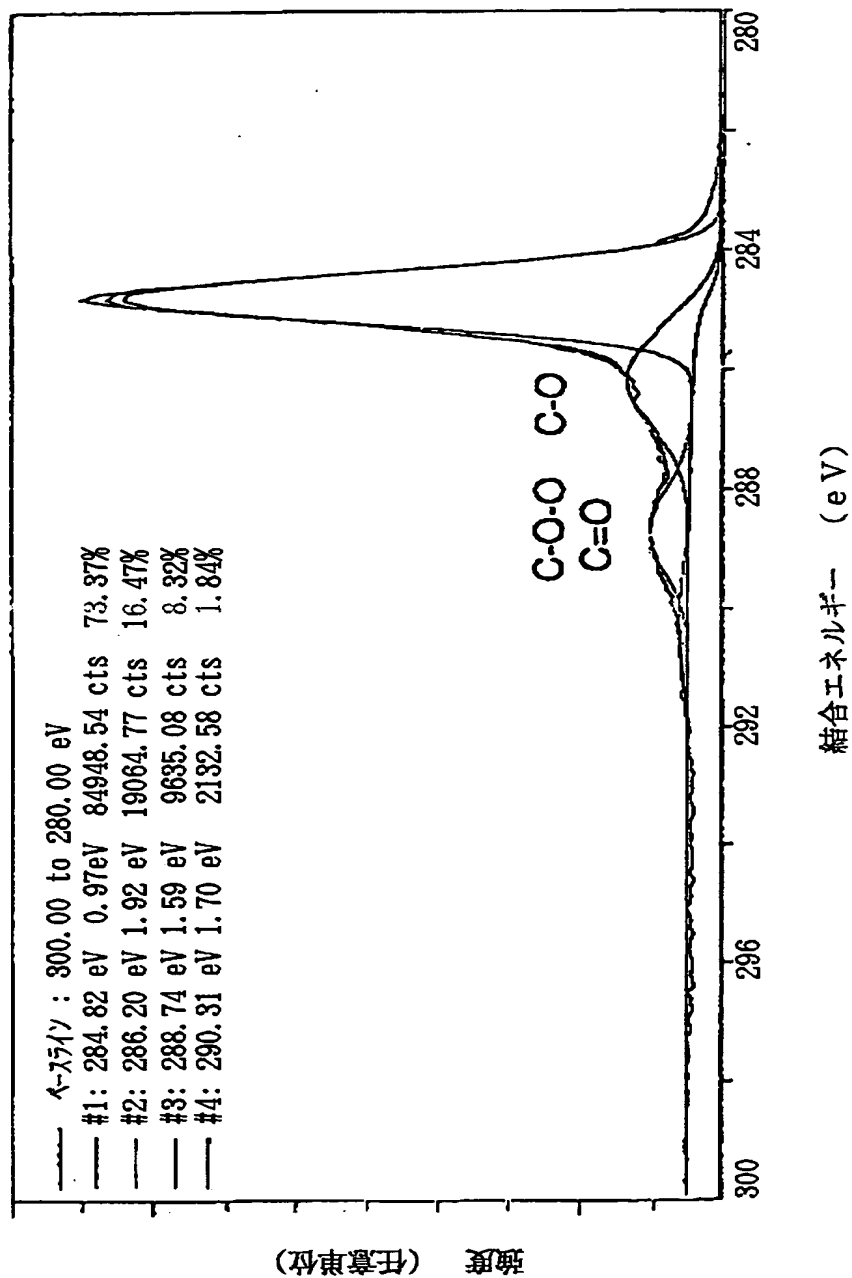
【図 12】



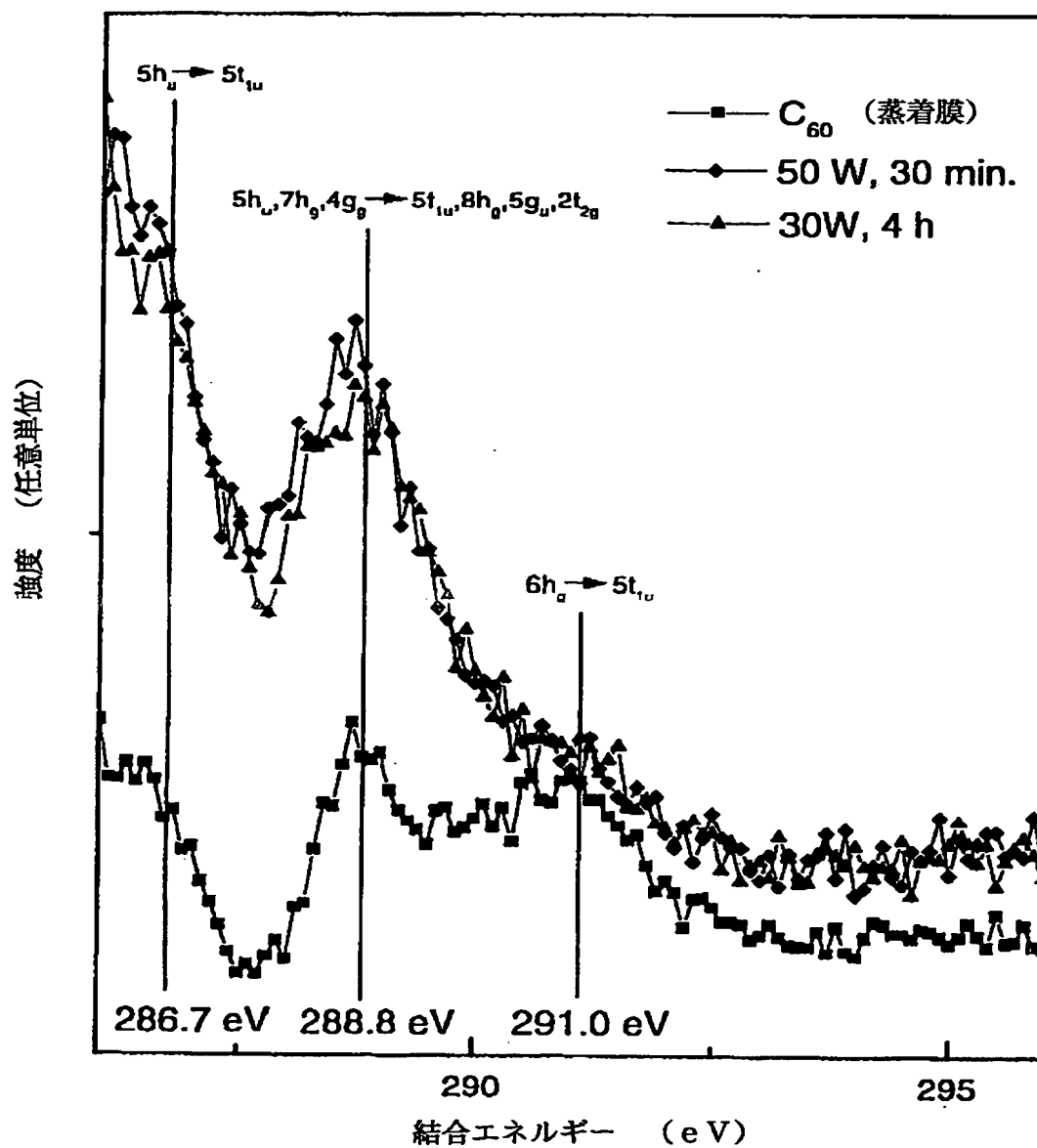
【図 13】



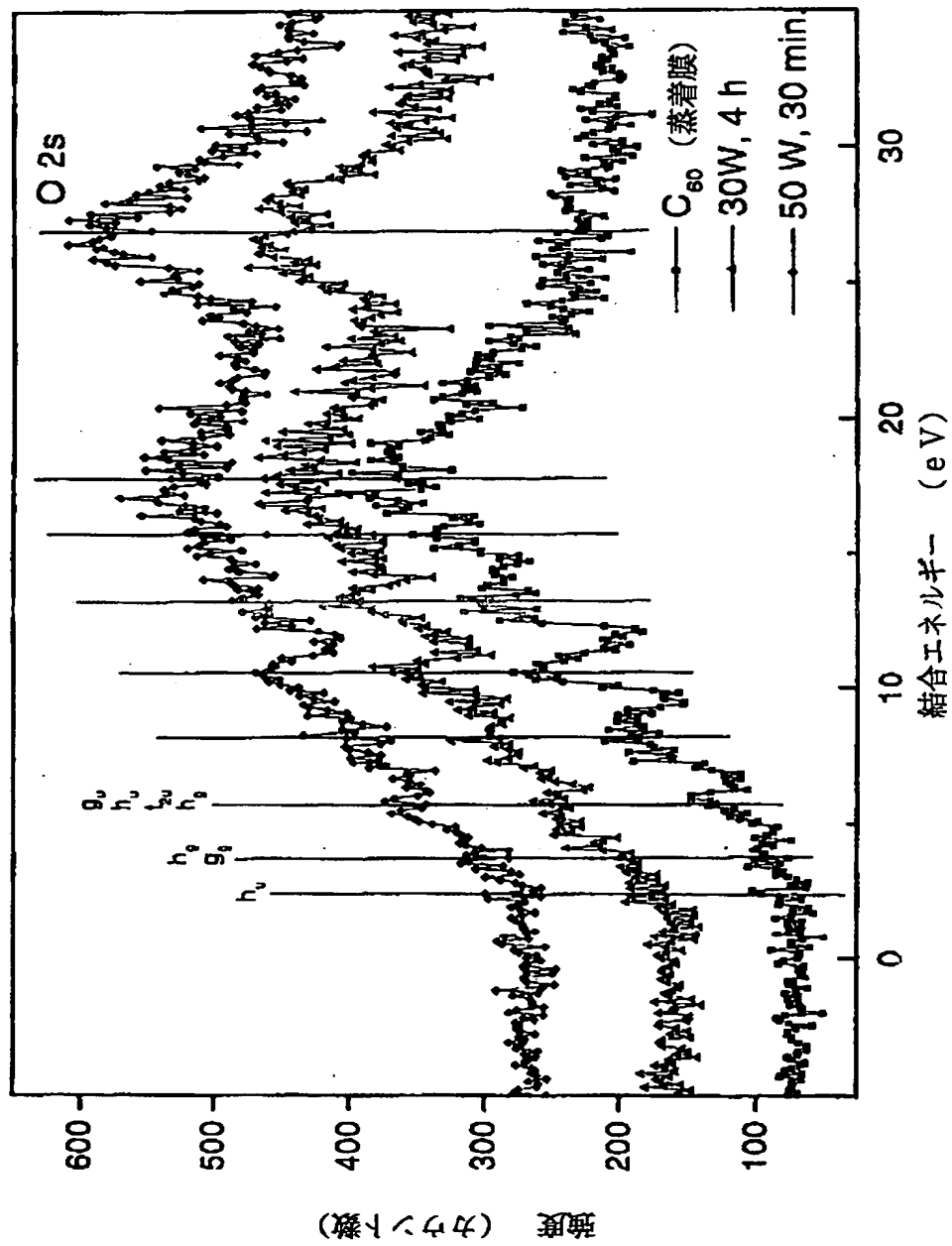
【図 14】



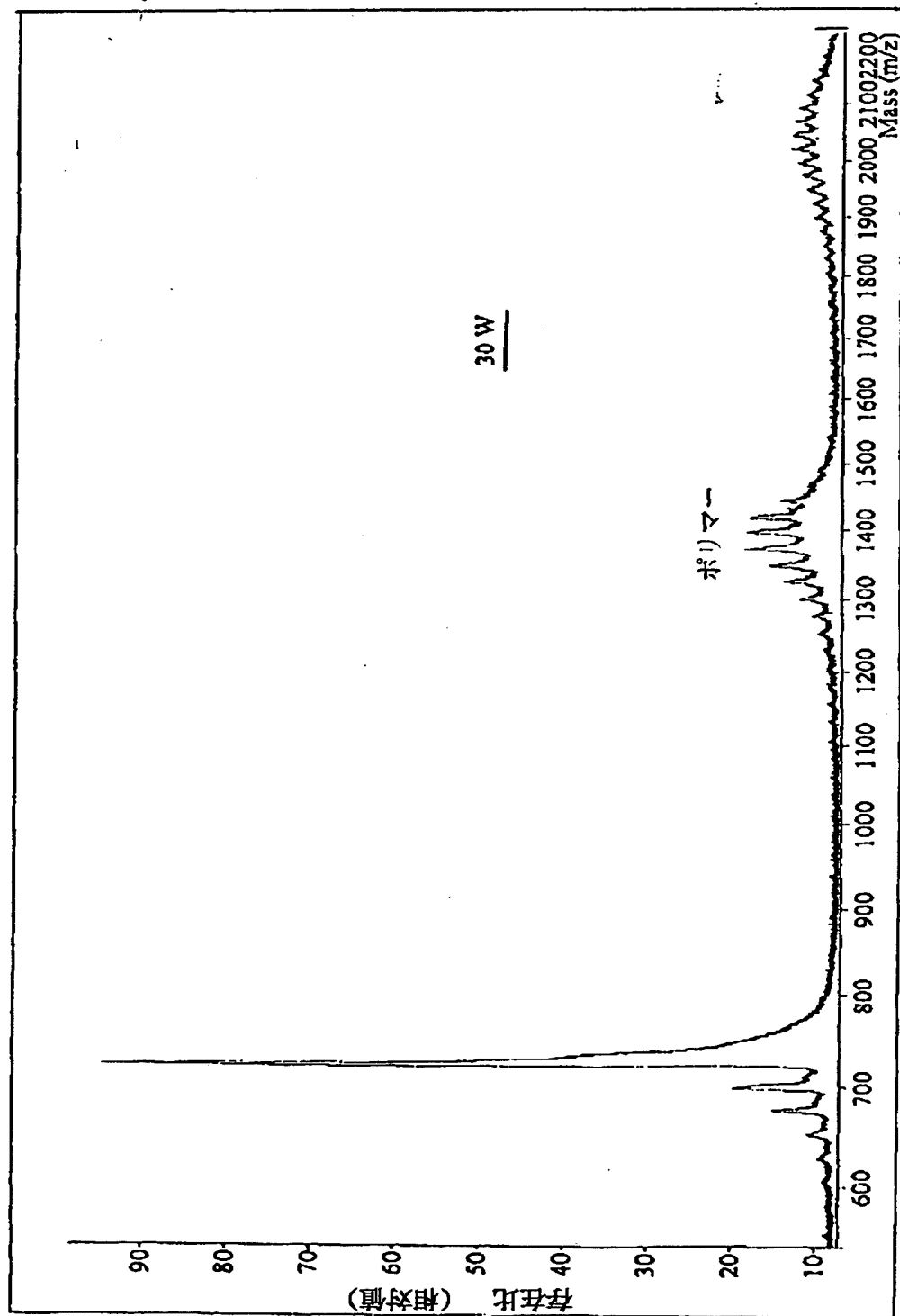
【図 15】



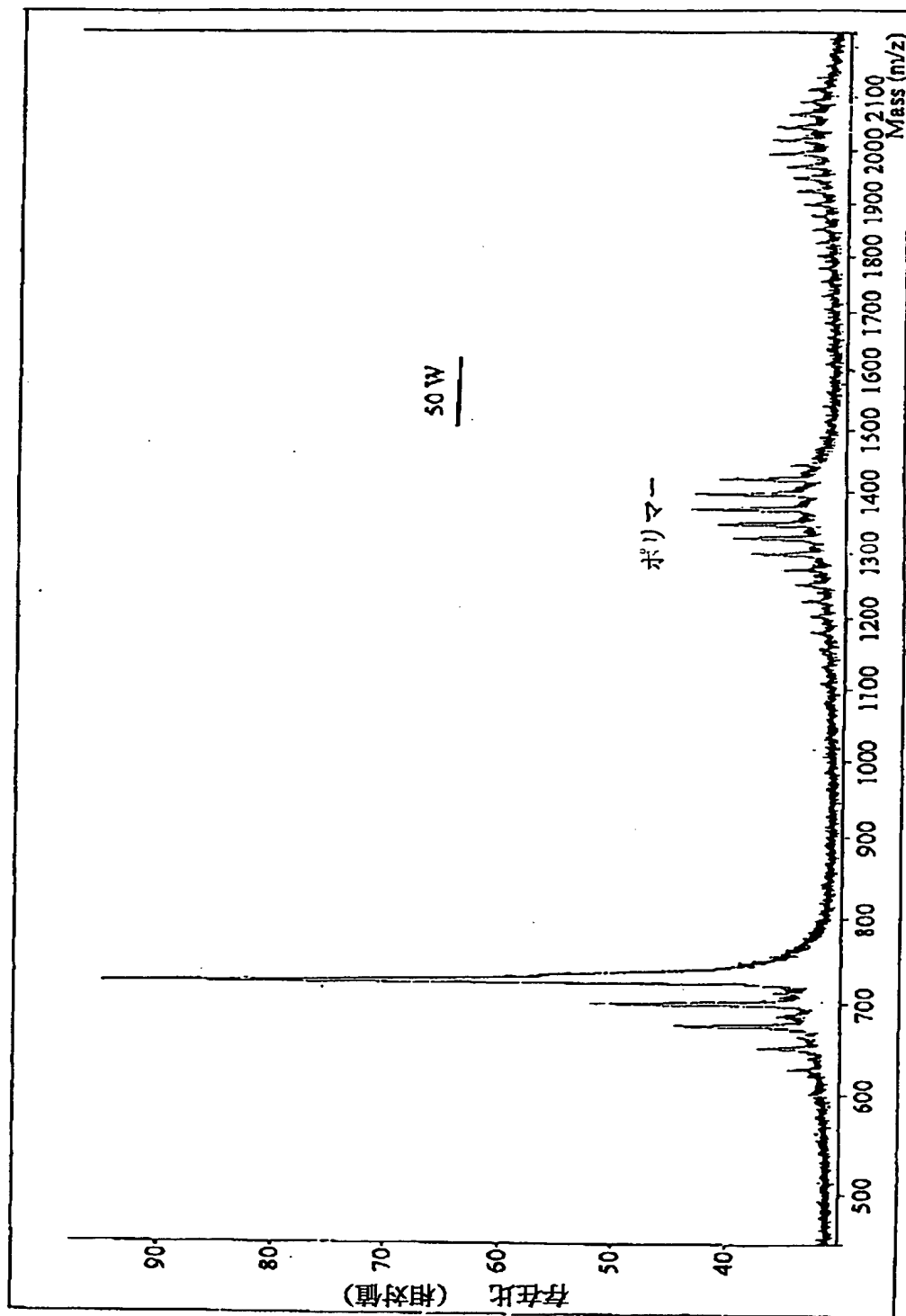
【図16】



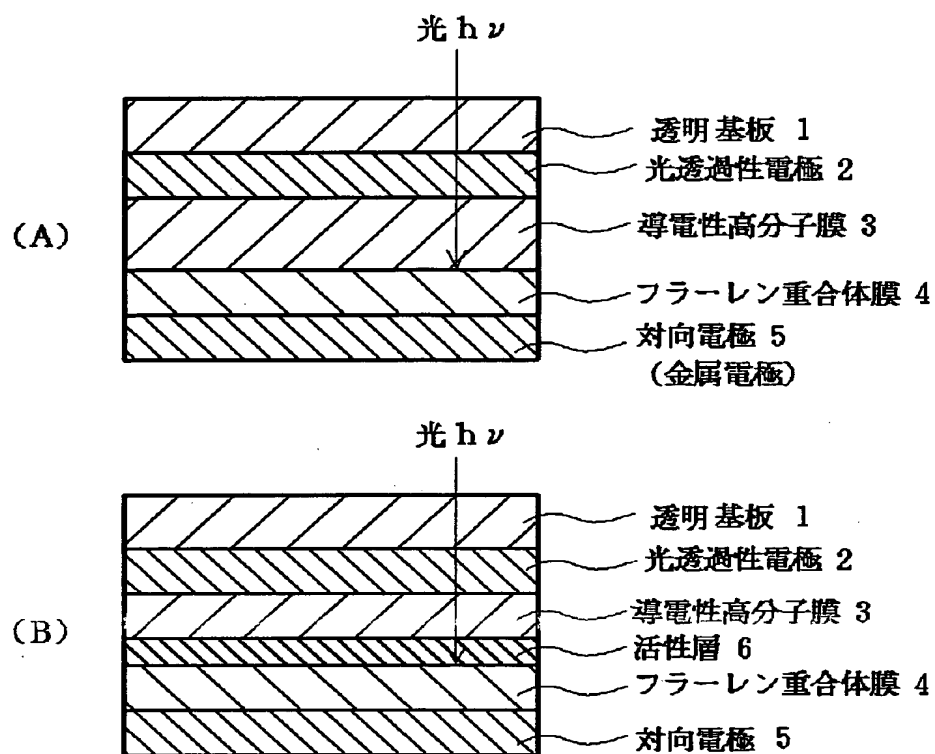
【図17】



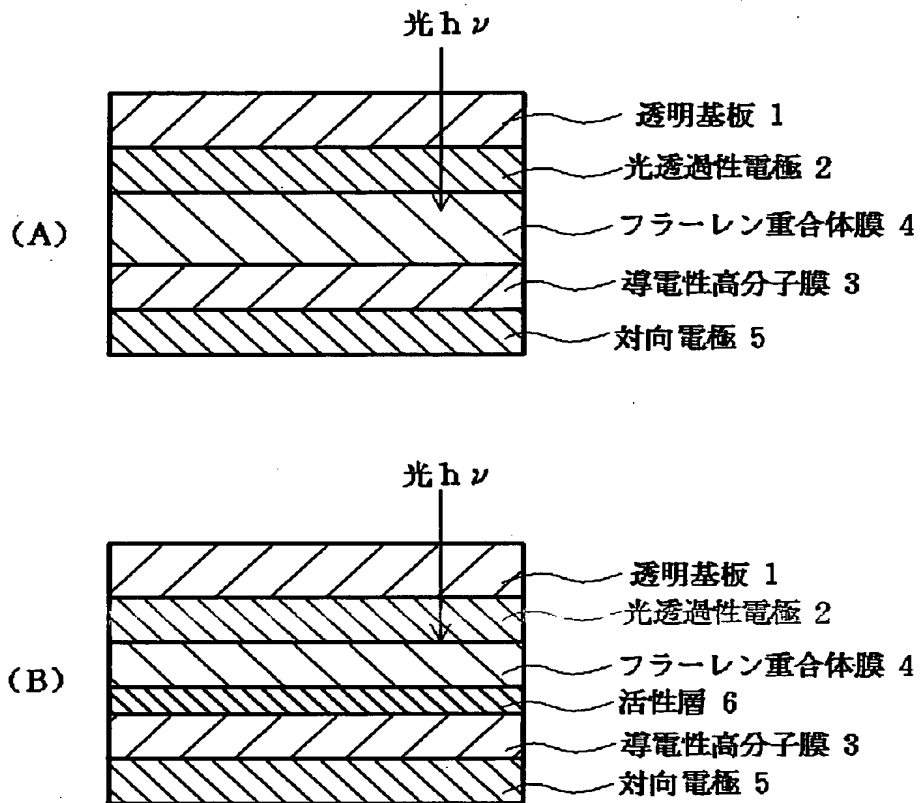
【図18】



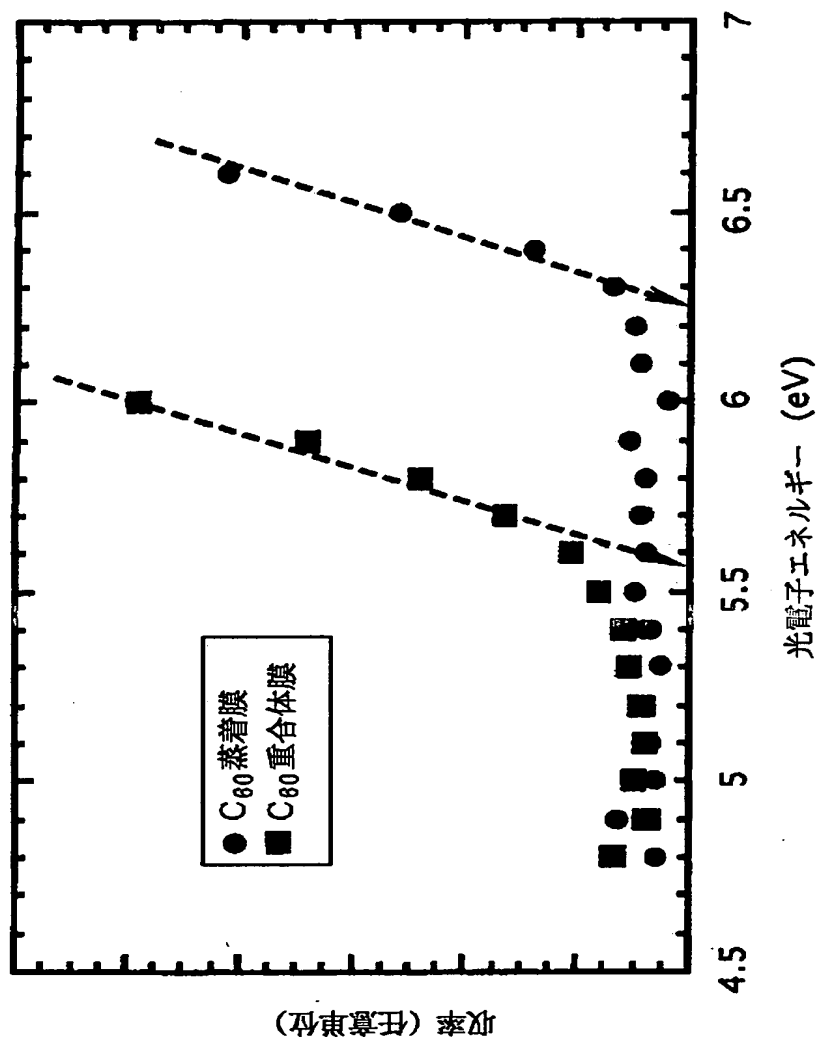
【図 1 9】



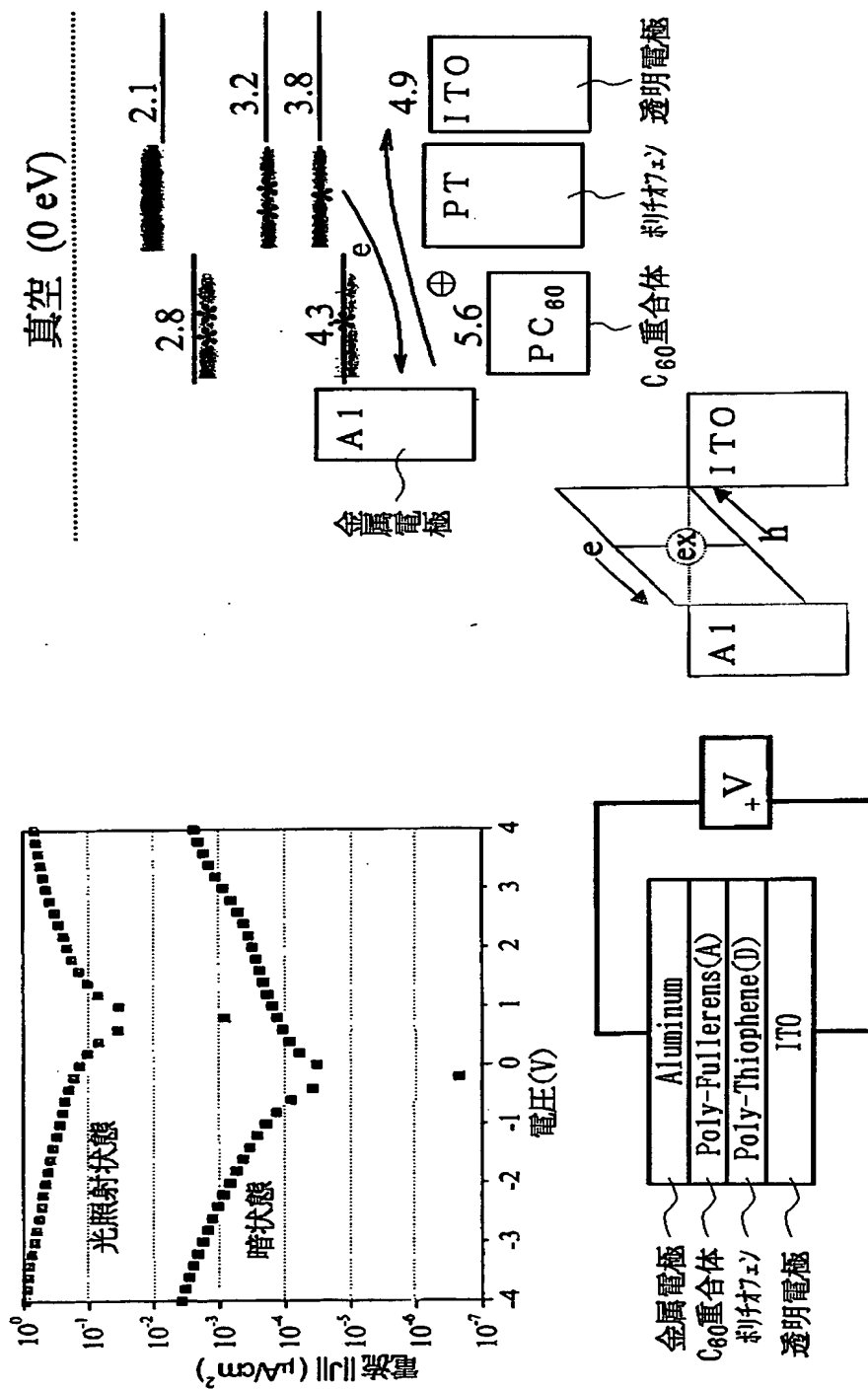
【図 2 0】



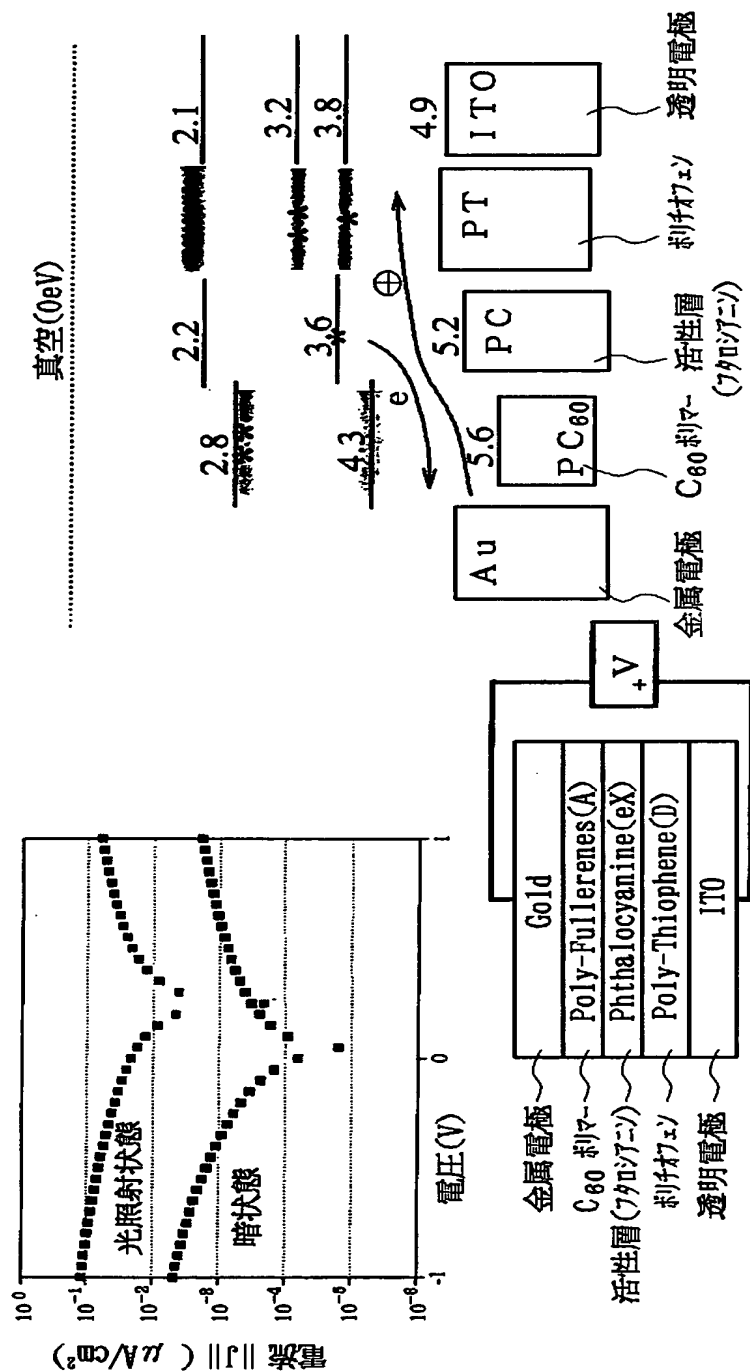
【図 21】



【図 2 2】

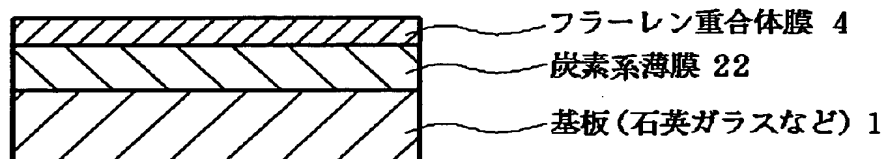


【図 23】

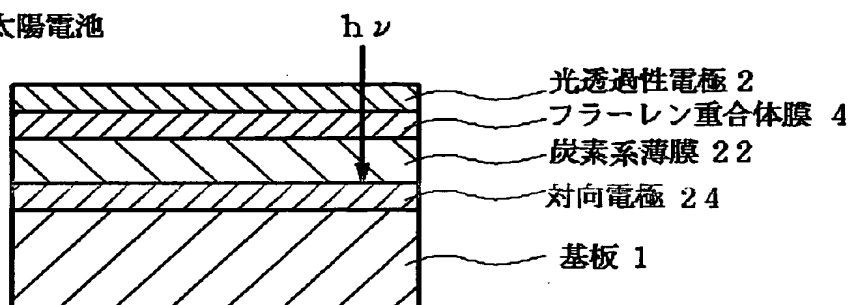


【図 24】

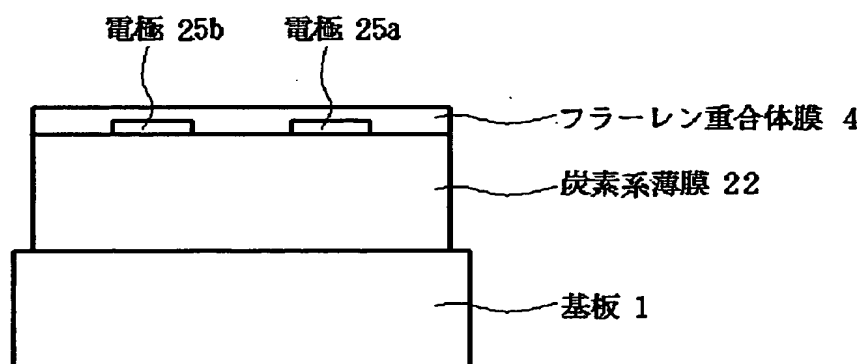
(A)



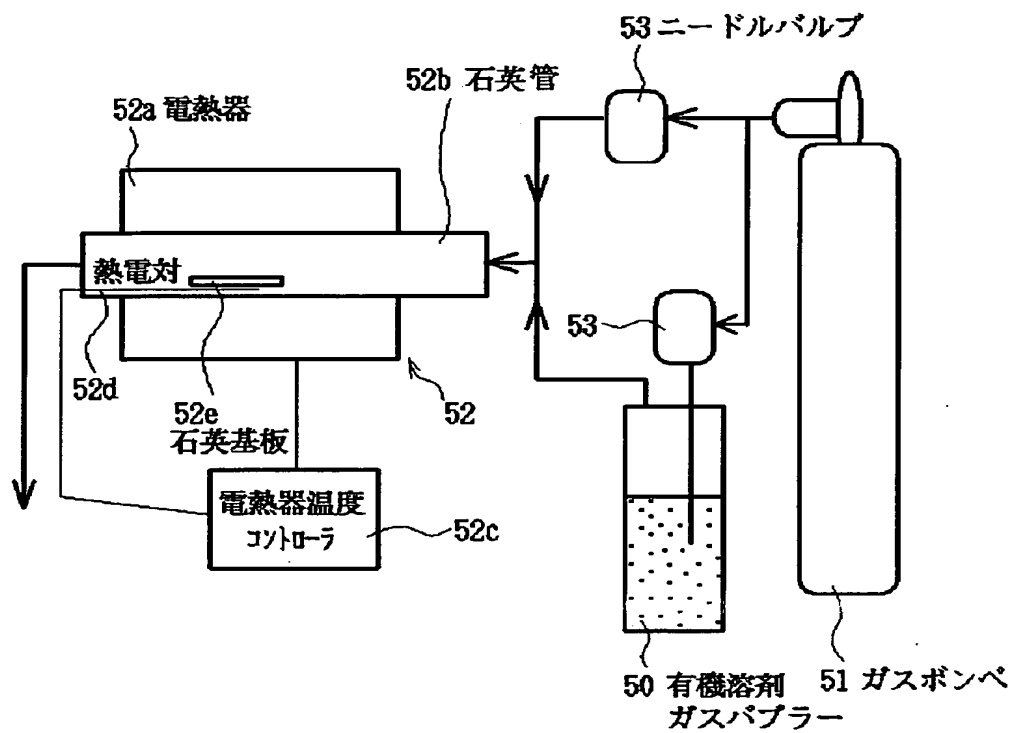
(B) 太陽電池



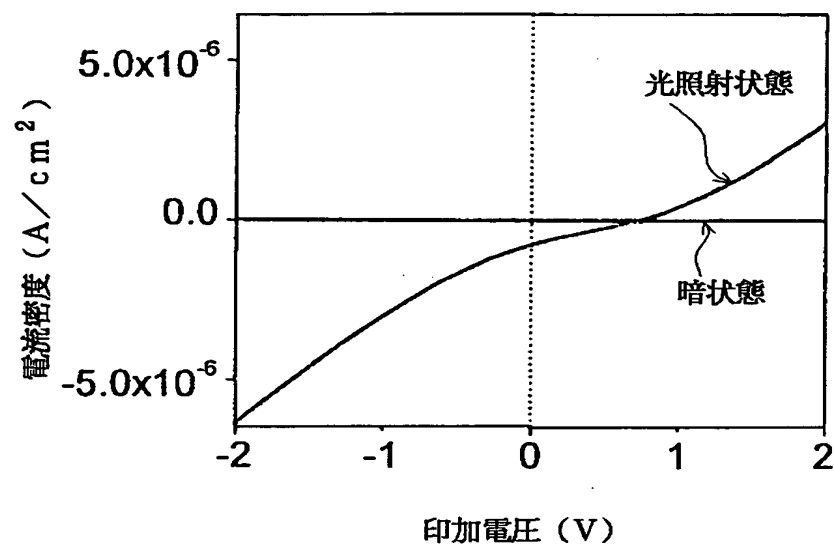
(C) センサー構造



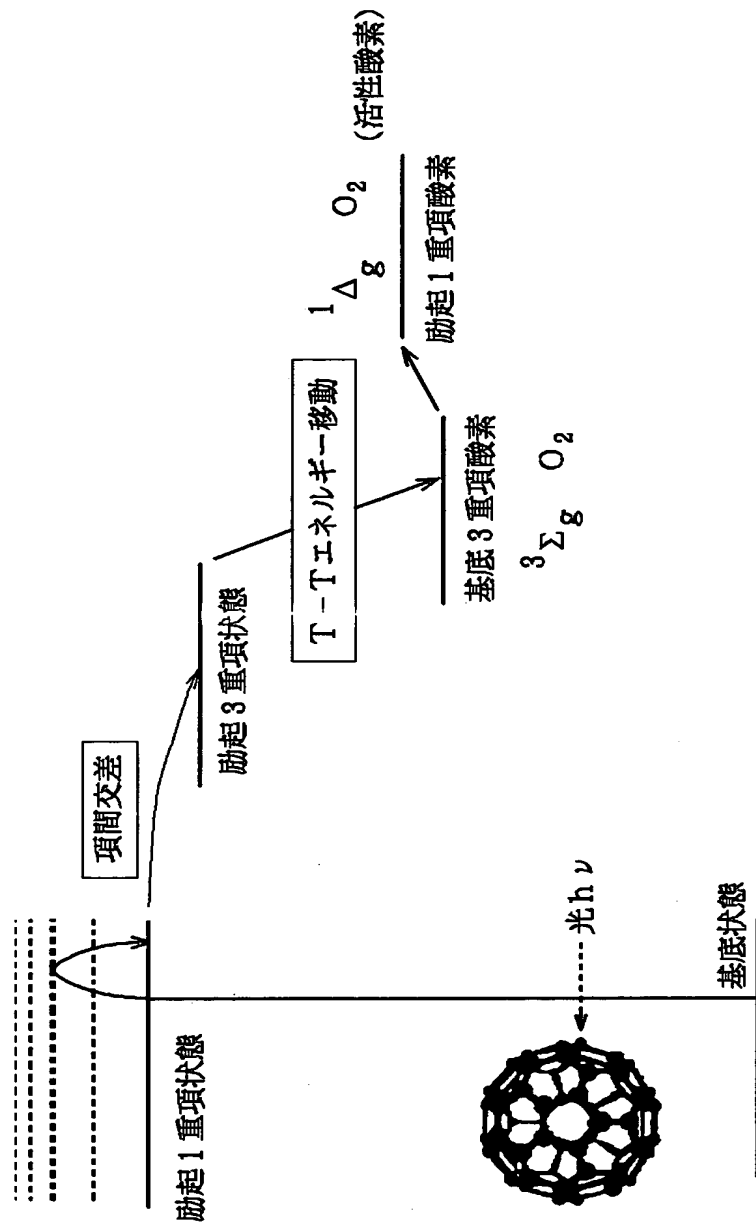
【図 25】



【図 2 6】

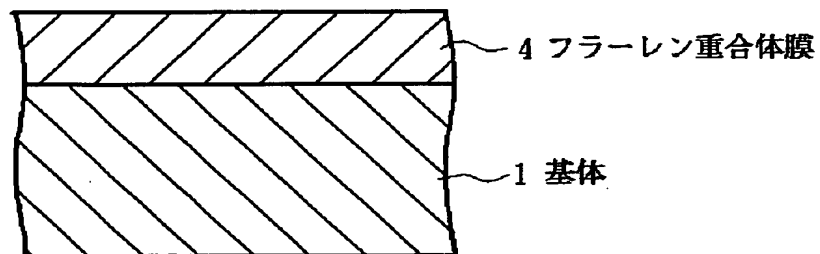


【図27】

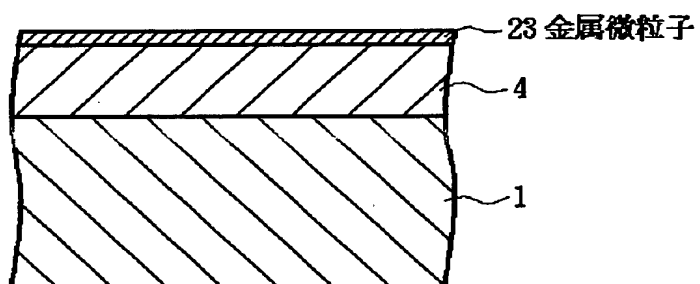


【図 28】

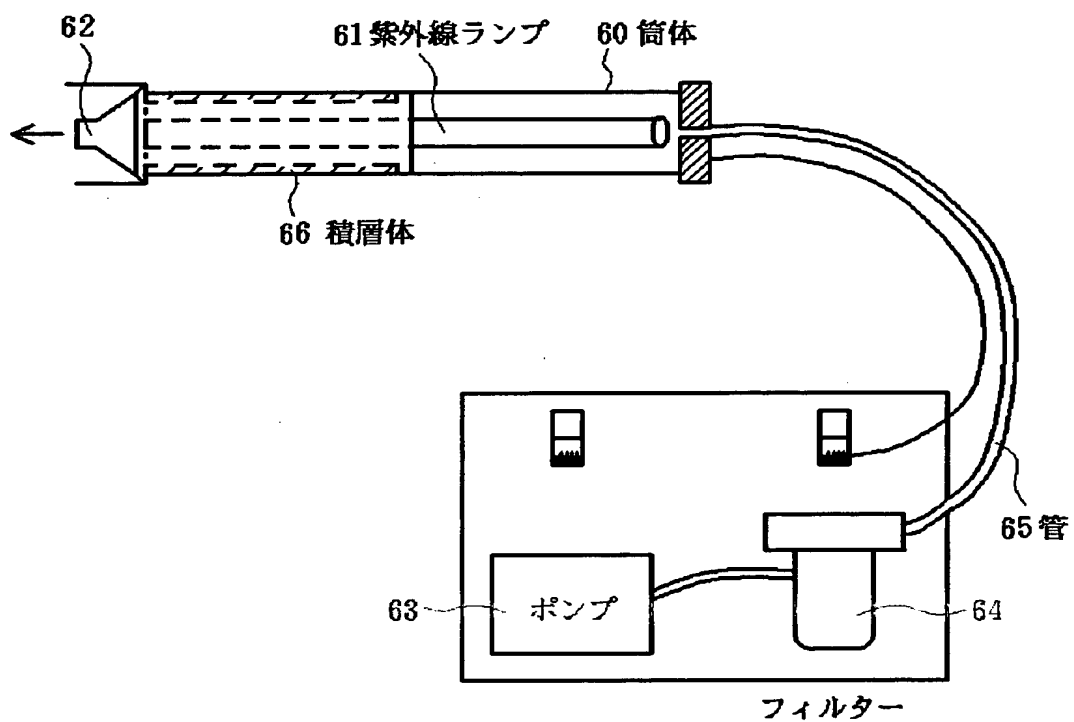
(A)



(B)



【図 2 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 太陽電池等の機能素子において、膜厚の制御を可能とし、常に所望の膜厚のフラーレン重合体を生成すると共に、フラーレン分子の構造を保持した良質の重合体を下地のダメージも少なくして生成すること。

【解決手段】 フラーレン分子を蒸着した後、この蒸着膜 4 Å に、RF プラズマ等の電磁波 10 を照射することによって、前記フラーレン分子を重合体化してフラーレン重合体膜 4 を生成する。

【選択図】 図 1

特2000-005116

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-005116
受付番号	50000026291
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成12年 1月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 1月14日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社